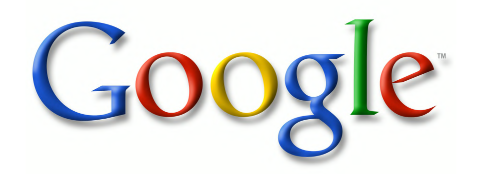
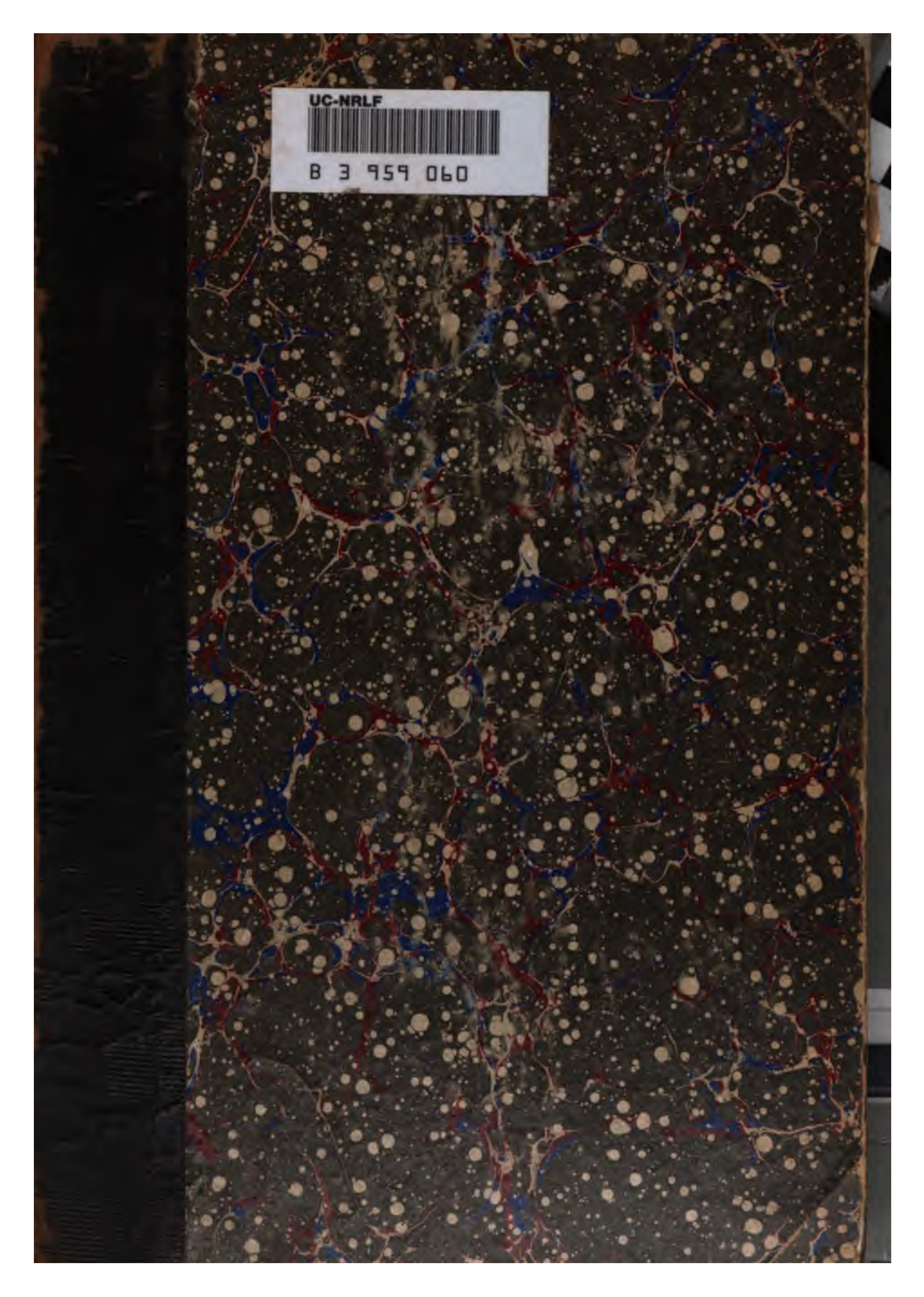



UC-NRLF
B 3 959 060





Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

M. Berthelot-Paris, C. W. Blomstrand-Lund, B. Brauner-Prag, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, P. T. Cleve-Upsala, A. Cossa-Turin, W. Crookes-London, A. Ditte-Paris, W. Gibbs-Newport, W. Hempel-Dresden, J. H. van't Hoff-Berlin, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, K. Kraut-Hannover, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, D. Mendelejeff-St. Petersburg, V. Meyer-Heidelberg, L. Mond-London, W. Nernst-Göttingen, L. F. Nilson-Stockholm, A. Piccini-Florenz, H. W. Bakhuis Roozeboom-Amsterdam, H. E. Roscoe-London, K. Seubert-Hannover, W. Spring-Lüttich, G. Tammann-Dorpat, T. E. Thorpe-London, Cl. Winkler-Freiberg und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Richard Lorenz

Professor für Elektrochemie am eidg. Polytechnikum in Zürich.

Vierzehnter Band.

Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

1897.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Referate und Übersichten.

Über organische Verbindungen, welche die Bildung der unlöslichen Hydrate von Fe, Ni und Cu verhindern.

Von

Jan Roszkowski.

In den Lehrbüchern der analytischen Chemie wird bei der Besprechung der Hydroxylverbindungen der schweren Metalle als Erfahrungsthatsache angegeben, daſs „die nichtflüchtigen organischen Säuren oder Zucker, wenn sie in genügenden Mengen zugegen sind, die Fällung der Hydrate gänzlich verhindern.“[1] In der dies behandelnden analytisch-chemischen Litteratur fehlt es nicht an diesbezüglichen Untersuchungen; die meisten älteren Angaben und Betrachtungen beschränken sich aber nur auf einzelne Metalle und organische Säuren; zumeist: Weinsäure und Citronensäure; oder auf Alkohole — gewöhnlich Glycerin —, oder endlich auf einzelne Zuckerarten. So hat z. B. Aubel und Ramdohr[2] das Verhalten der Salzlösungen der schweren Metalle gegen Alkali bei Gegenwart von Weinsäure, und Spiller[3] bei Gegenwart von Citronensäure untersucht; weiterhin prüften Löwe[4] und Puls[5] die Wirkung des Alkali auf Cu-Salze bei Anwesenheit von Glycerin, und endlich Salkowski[6] die Wirkung des Zusatzes von Traubenzucker auf die Bildung des Kupferhydrats.

Einen mehr allgemeinen Charakter trotz der Beschränkung auf einige ausgewählte Gruppen der organischen Körper tragen die Arbeiten von Grothe,[7] welcher eine Reihe von Versuchen ange-

---

[1] Fresenius, *Anl. zur qualitativen Analyse* (1895), S. 177.

[2] Aubel und Ramdohr, *Ann. Chim. Pharm.* **103**, 33.

[3] Spiller, *Journ. pr. Chem.* **73**, 39.

[4] Löwe, *Zeitschr. anal. Chem.* **9**, 20.

[5] Puls, *Journ. pr. Chem.* **15**, 83.

[6] Salkowski, *Pflüger's Arch.* **6**, 221.

[7] Grothe, *Journ. pr. Chem.* **92**, 175.

stellt hat „über das Verhalten der Metalloxydauflösungen" bei Gegenwart von Citronensäure, Weinsäure, Zucker und Stärke; dann die Beobachtungen von PIRUNI[1] über die fällungsverhindernde Wirkung der Weinsäure, Oxalsäure und Essigsäure auf die Auflösung einiger Metallsalze (Fe, Mg, Cu). Hierzu gehören auch die Versuche von WEITH,[2] wonach die Bildung des Kupferoxyds beim Zusatz von Alkali durch Ortho-Verbindungen der aromatischen Reihe wesentlich beschränkt wird. Alle diese Forscher kamen zu dem Resultate, dafs

1. die verschiedenen organischen Verbindungen im verschiedenen Mafse die Bildung des Hydrats beschränken;
2. die Metallsalze, denen die Eigenschaft, unlösliche Hydrate mit Alkali zu bilden, zukommt, sich keineswegs gleichartig verhalten;
3. in der Regel zwischen der Menge der organischen Verbindung und des von ihr in der alkalischen Flüssigkeit gelöst erhaltenen Metalloxyds ein Zusammenhang besteht.

Das letzterwähnte auf qualitativem Wege gewonnene Resultat bildete für gewöhnlich einen Ausgangspunkt für die zahlreichen quantitativen Untersuchungen, da man vermutete, dafs dieser Zusammenhang gesetzmäfsig sei und ohne Zwang durch stöchiometrische Verhältniszahlen sich ausdrücken läfst. In diese Reihe der Beobachtungen gehören die Arbeiten von STÄDELER und KRAUSE[3] und die von CLAUS[4] über die FEHLING'sche Lösung; ferner die von WISLICENUS und CORAY[5] über die quantitativen Verhältnisse der Verhinderung einer Fällung des Kupferoxyds durch die Gegenwart einiger organischer Körper; weiter die von DOSSIOS,[6] welcher das Verhalten der Gährungs- und Fleischmilchsäure in alkalischen Cu-Lösungen untersucht hat, und die sehr ausführlichen Versuche von F. HOFMEISTER,[7] der das Lösungsvermögen der Amidosäuren für Kupferoxyd in alkalischer Flüssigkeit studiert hat. Nennenswert sind hier auch die schon früher zitierten Arbeiten von WEITH[8] und

---

[1] PIRUNI, *Compt. rend.* **45**, 349.
[2] WEITH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **9**, 342.
[3] STÄDELER und KRAUSE, *Jahresber. Chem.* (1854), S. 746.
[4] CLAUS, *Journ. pr. Chem.* **4**, 63.
[5] COREY, Dissertation (Zürich 1868, verfertigt bei WISLICENUS).
[6] DOSSIOS, *Lieb. Ann.* **146**, 174.
[7] HOFMEISTER, *Lieb. Ann.* **189**, 6.
[8] l. c.

SALKOWSKI,[1] und endlich die neuerdings publizierten Beobachtungen von Herrn KAHLENBERG,[2] der mittels physiko-chemischer Methoden die Konstitution solcher in alkalischen Lösungen löslichen Kupfer- und Bleitartraten festzustellen versuchte. Aus allen diesen Untersuchungen, ausschliefslich derjenigen von KAHLENBERG, auf die ich weiter unten zurückkommen werde, lassen sich keine sicheren Schlüsse auf die Stöchiometrie der fraglichen organo-metallischen Verbindungen ziehen, da diese Verbindungen mit einigen ganz geringen Ausnahmen[3] nicht isoliert wurden, resp. auf rein chemischem Wege nicht sicher untersucht werden konnten. Dennoch erlaubte der bei diesen Versuchen nachgewiesene Zusammenhang zwischen den Mengen der fällungsverhindernden organischen Substanzen und der Menge des in alkalischer Lösung gehaltenen Metalloxyds den oben genannten Forschern den Schlufs zu ziehen, dafs diese organometallischen Verbindungen ähnlich konstituiert sind, wie die in der anorganischen Chemie wohl bekannten eigentlichen Doppelsalze.[4]

Dieser Schlufs ist nach den modernen Anschauungen nicht völlig korrekt, da wir unter den eigentlichen Doppelsalzen solche Salze verstehen, die neben einem gemeinschaftlichen Anion zwei verschiedene Kationen haben und in wässeriger Lösung nach dem gewöhnlichen Schema in Metallione (Kation) und Säurerest (Anion) gespalten sind,[5] wobei die beiden Metallionen durch die ihnen eigentümlichen Reaktionen nachgewiesen und erkannt werden können.[6]

Nun aber lassen sich bei den obwaltenden Verhältnissen, d. h. bei Anwesenheit gewisser organischer Körper, die schweren Metalle weder durch Alkali noch durch andere Reagenzien nachweisen; so gab z. B. eine mit Glycerin versetzte Lösung von $FeCl_3$ keine Fällung von Berlinerblau, mit Kaliumferrocyanid nur eine blaue Färbung, auch mit Kaliumsulfocyanat giebt die Lösung kaum einen

---

[1] l. c.

[2] KAHLENBERG, *Zeitschr. phys. Chem.* 17, 577.

[3] Vergl. FAVRE, *Journ. pr. Chem.* 32, 364; hat Bleiverbindungen isoliert.

[4] Vergl. HOFMEISTER, l. c. S. 28.

[5] Vergl. OSTWALD, *Allg. Chem.* 2, 616.

[6] Es ist wohl anzunehmen, dafs alle für einzelne Elemente und Radikale charakteristischen Reaktionen, die speziell in Handbüchern der anal. Chemie beschrieben sind, allein durch den dissoziierten Anteil der chem. Verbindungen bedingt sind. Auf Grund dieser durch die Physikochemie nachgewiesenen Thatsachen hat Prof. W. OSTWALD ein ebenso anregend wie populär geschriebenes Büchlein: „*Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie*“ (Leipzig 1894) veröffentlicht.

merklichen Stich in Rosa. Dasselbe läſst sich von Kupfersulfatlösung und Glycerin mit K_4FeCy_6 sagen, wobei kein Niederschlag entsteht, nur eine schwach rote Färbung; ähnlich verhält sich auch Nickelchlorid. Daraus folgt, daſs das uns interessierende abnorme Verhalten einiger metallischer Radikale bei Anwesenheit gewisser organischer Verbindungen nicht ohne weiteres durch die Bildung der Doppelsalze im oben erwähnten Sinne erklärt werden kann.

Viel mehr Analogie mit den in Frage stehenden metallo-organischen Verbindungen bietet uns eine andere Gruppe der in der anorganischen Chemie beschriebenen Salze, die wir zum Unterschiede von den eigentlichen Doppelsalzen als komplexe Salze bezeichnen möchten. Der Unterschied beruht darauf, daſs in den Lösungen der komplexen Salze das metallische Radikal nicht als freies Ion, wie es bei den eigentlichen Doppelsalzen der Fall ist, existiert, und dementsprechend auch die typischen Reaktionen dieses Radikals nicht zeigt. So weist auch Ferrocyankalium oder monochloressigsaures Natrium nicht die Reaktion des Eisens resp. Chlors auf, weil die in ihnen enthaltenen Fe- resp. Cl-Ionen nicht als freie Ionen existieren, sondern gebunden sind: Eisen an das negative komplexe Cyan, Chlor in monochloressigsaurem Natron an das komplexe CH_2ClCOO. Daſs es sich hier thatsächlich um Bildung solcher komplexen Verbindungen handelt, hat kürzlich Herr Kahlenberg durch Messung der elektromotorischen Kräfte der alkalischen Kupfer- und Bleioxyd-Auflösungen bei Zusatz von einigen polyvalenten Alkoholen und Oxysäuren nachgewiesen. Die elektromotorischen Kräfte einer solchen Metalloxydlösung, verglichen mit Kupfersulfat- resp. Bleiacetatlösung, zeigten in der Regel nur Spuren von freiem Kupfer bezw. Bleiionen.[1]

II. Alle oben erwähnten Forschungen beziehen sich, wie ich anfangs hervorgehoben habe, nur auf einzelne organische Substanzen: es fehlt an einer einigermaſsen systematischen Prüfung der Frage, welche einzelnen Verbindungen, auſser den untersuchten, noch das Ausfallen des Hydrats der schweren Metalle durch Alkali verhindern, oder im allgemeinen, welchen organischen Körpern resp. Körpergruppen die Eigenschaft zukommt, mit den schweren Metallen in Anwesenheit des Alkali komplexe Ionen zu bilden. Zur Lösung dieser Frage wurden die vorliegenden Versuche gemacht.

Ich bemühte mich zunächst, durch die qualitativen Versuche

[1] l. c.

diejenigen organischen Verbindungen ausfindig zu machen, welche der Bildung des unlöslichen Hydrats von Kupfer, Eisen und Nickel entgegenwirken, resp. mit den genannten Metallen komplexe Ionen bilden. Auf diese Eigenschaft hin wurden über 100 organische Substanzen geprüft. Eine derartige Untersuchung erlaubte mir nicht, die theoretisch interessantere quantitative Seite der Frage in den Vordergrund zu stellen, da ich es unterliefs, genau zu bestimmen, welche Mengen der fraglichen Substanz das Ausfallen der Hydrate bei gegebenem Gehalt von Alkali und Salz verhindern. Immerhin habe ich dabei mit Lösungen von bestimmtem Gehalt operiert, und pflegte bei den Versuchen die Volumenverhältnisse der reagierenden Substanzlösungen, wenn auch nur annähernd, zu bestimmen, weshalb auch die Mengen der die Fällung verhindernden organischen Verbindungen nur annäherungsweise angegeben werden. Schliefslich hoffte ich durch systematische Prüfungen der verschiedenartigen typischen Vertreter der Kohlenstoffverbindungen einen vermutlichen Zusammenhang zwischen der Konstitution der organischen Verbindungen und dem die Fällung verhindernden Vermögen nachweisen zu können.

III. Versuchsanordnung und Ergebnisse. Die Versuche wurden mit wässerigen $^1/_{10}$ normalen Lösungen von Kupferchlorid, Eisenchlorid, resp. auch mit Eisensulfat und mit Nickelchlorid angestellt. Mit Rücksicht auf die Unlöslichkeit vieler organischer Substanzen in Wasser wurden parallele Versuche mit alkoholischen $^1/_{10}$ normalen Lösungen von $FeCl_3$ und $FeSO_4$ durchgeführt. Die Kalilauge wurde aus denselben Gründen einmal als $^1/_{10}$ normal wässerige, das andere Mal als $^1/_{10}$ normal alkoholische Lösung verwendet.

Die wässerigen resp. alkoholischen Lösungen der organischen Substanz in der ersten Reihe der Beobachtungen (Tabelle I), also dort, wo es sich im allgemeinen nur um das Ausfindigmachen von denjenigen organischen Verbindungen handelt, welche die Bildung des Hydratniederschlags verhindern, wurden nur annähernd als $^1/_{10}$ normale Lösungen bestimmt. Die Versuche selbst wurden folgendermafsen ausgeführt: In ein durch Marken in gleiche Volumina geteiltes Probierröhrchen wurde zuerst die zu untersuchende Salzlösung gebracht, gewöhnlich 1 Volumen, dazu einmal ein gleiches Volumen der Lösung der organischen Substanz, das zweite Mal das doppelte und das dritte Mal das dreifache resp. vierfache Volumen zugemischt; schliefslich tropfenweise so viel Kalilauge zugesetzt, bis

die Lösung stark alkalisch reagierte. Jeder Versuch wurde öfters wiederholt, wobei die Mengen der reagierenden Substanzen variierten.

Ich gebe unten in der Tabelle I eine Zusammenstellung der untersuchten organischen Verbindungen. Die Namen und Formeln derjenigen organischen Körper, welche die Fällung des unlöslichen Hydrats in einer oder in allen vier untersuchten wässerigen Salzlösungen verhindert haben, sind gesperrt gedruckt; dabei wurden die ein- und mehrbasischen organischen Säuren ausgeschlossen, da dieselben in der Regel, sobald die Lösung nur einen kleinen Überschufs von Alkali enthielt, das Ausfallen des Hydrats keineswegs verhindert haben.

No.	Bezeichnung	Formel
	Alkohole.	
	I. Einwertige gesättigte Alkohole.	
1	Methylalkohol	CH_3-OH
2	Äthylalkohol	C_2H_5OH
3	Propylalkohol norm.	$CH_3-CH_2-CH_2-OH$
4	Isopropylalkohol	$(CH_3)_2CHOH$
5	Butylalkohol norm.	$C_3H_7CH_2OH$
6	Amylalkohol	$C_5H_{11}OH$
7	Benzylalkohol	$C_6H_5CH_2-OH$
	II. Einwertige ungesättigte Alkohole.	
8	Allylalkohol	CH_2 $CH-CH_2OH$
	III. Mehrwertige Alkohole.	
9	Äthylenglykol (Glykol)	$C_2H_4(OH)_2$
10	Glycerin	$CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2OH$
11	Erythrit	$C_4H_6(OH)_4$
12	Mannit	$C_6H_8(OH)_6$
	Phenole.	
	I. Einwertige Phenole.	
13	Phenol	C_6H_5-OH
14	Kresol	$C_6H_4(CH_3)OH$
15	Thymol	$C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)OH$

No.	Bezeichnung	Formel
	II. Mehrwert. Phenole.	
16	Brenzkatechin	$C_6H_4(OH)_2$ 1 : 2
17	Resorcin	$C_6H_4(OH)_2$ 1 : 3
18	Hydrochinon	$C_6H_4(OH)_2$ 1 : 4
19	Pyrogallol	$C_6H_3(OH)_3$ 1 : 2 : 3
20	Phloroglucin	$C_6H_3(OH)_3$ 1 : 3 : 5
21	Oxyhydrochinon	$C_6H_3(OH)_3$ 1 : 2 : 4
22	Quercit	$C_6H(OH)_5$
23	Hexaoxybenzol	$C_6(OH)_6$
	Säuren.	
	I. Einbasische einwertige Säuren.	
24	Ameisensäure	HCOOH
25	Essigsäure	CH_3COOH
26	Propionsäure	C_2H_5COOH
27	Buttersäure	$CH_3—CH_2—CH—COOH$
28	Isobuttersäure	$(CH_3)_2=CH—COOH$
29	Capronsäure	$C_5H_{11}COOH$
30	Stearinsäure	$C_{17}H_{35}COOH$
31	Benzoësäure	C_6H_5COOH
32	Phenylessigsäure	$C_6H_5—CH_2—COOH$
33	Cuminsäure	$C_6H_4(C_3H_7)CO_2H$
	II. Mehrwertige einbasische Säuren.	
34	Glykolsäure	$CH_2(OH)COOH$
35	Äthylidenmilchsäure	$CH_3CH.OH—CO_2H$
36	Oxyisobuttersäure	$(CH_3)_2=COH—CO_2H$
37	Glycerinsäure	$CH_2(OH)_2CH(OH)CO_2H$
38	Saccharinsäure	$C_5H_7(OH)_4CO_2H$
39	Salicylsäure	$C_6H_4(OH)CO_2H$
40	Protokatechusäure	$C_6H_3(OH)_2CO_2H$
41	Gallussäure	$C_6H_2(OH)_3CO_2H$
42	Gallusgerbsäure	$C_{14}H_{10}O_9+2H_2O$
43	Pyrogallocarbonsäure	$C_6H_2(OH)_3COOH$ 1 : 2 : 3 : 4
	III. Mehrwertige mehrbasische Säuren (gesättigte und ungesättigte).	
44	Oxalsäure	COOH—COOH
45	Malonsäure	$CH_2(COOH)_2$

No.	Bezeichnung	Formel
46	Bernsteinsäure	$CO_2H-CH_2-CH_2-CO_2H$
47	Brenzweinsäure	$CO_2H-CH_2-CH(CH_3)-CO_2H$
48	Glutarsäure	$CO_2H-(CH_2)_3-CO_2H$
49	Korksäure	$C_6H_{12}=(COOH)_2$
50	Fumarsäure	$C_2H_2(COOH)_2$
51	Citraconsäure	$C_3H_5(COOH)_2$
52	Tartronsäure	$CH(OH)(CO_2H)_2$
53	Äpfelsäure	$C_2H_3(OH)(COOH)_2$
54	Weinsäure	$C_2H_2(OH)_2(COOH)_2$
55	Äthylenweinsäure	$C_4H_5O_6C_2H_5$
56	Traubensäure	$C_4H_5O_6$
57	Zuckersäure	$C_4H_4(OH)_4(COOH)_2$
58	Schleimsäure	$C_4H_4(OH)_4(COOH)_2$
59	Citronensäure	$C_3H_4(OH)(CO_2H)_3$
60	Desoxalsäure	$C_2H(OH)_2(CO_2H)_3$
61	Phtalsäure	$C_6C_4(CO_2H)_2$: 2
62	Orsellinsäure	$C_6H_2(CH_3)(OH)_2COOH$
63	Oxyphtalsäure	$C_6H_3OH(CO_2H)_2$
64	Mellithsäure	$C_6(CO_2H)_6$
65	Kampfersäure	$C_8H_{14}(COOH)_2$

IV. Aldehyd- und Ketonsäuren.

No.	Bezeichnung	Formel
66	Glyoxalsäure	$CHO-CO_2H$
67	Brenztraubensäure	$CH_3-CO.CO_2H$
68	Acetylessigsäure	$CH_3-CO-CH_2-CO_2H$
69	Tropasäure	$C_6H_5-CH<\begin{smallmatrix}CH_2OH\\CO_2H\end{smallmatrix}$
70	Benzoylameisensäure	$C_6H_5-CO-CO_2H$

Aldehyde und Ketone.

No.	Bezeichnung	Formel
71	Formaldehyd	$HCHO$
72	Acetaldehyd	CH_3CHO
73	Aceton	$CH_3-CO.CH_3$
74	Benzaldehyd	C_6H_5-CHO
75	Benzophenon	$C_6H_5-CO-C_6H_5$

Kohlenhydrate.

No.	Bezeichnung	Formel
76	Traubenzucker	$C_6H_{12}O_6$
77	Rohrzucker	$C_{12}H_{22}O_{11}$

No.	Bezeichnung	Formel
	Andere organische Verbindungen.	
78	Äther	$(C_2H_5)_2O$
79	Äthylnitrit	C_2H_5ONO
80	Acetamid	$C_2H_3ONH_2$
81	Anisalkohol	$C_6H_4(OCH_3)CH_2OH$
82	Asparaginsäure	$C_2H_3NH_2(COOH)_2$
83	Benzoin	$C_6H_5-CH(OH)-CO-C_6H_5$
84	Benzylamin	$C_6H_5-CH_2NH_2$
85	Chloral	CCl_3CHO
86	Cumarin	$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O-CO\\CH-CH\end{matrix}\right.$
87	Cyanamid	$CN(NH_2)$
88	Diäthylamin	$(C_2H_5)_2NH$
89	Diphenylamin	$(C_6H_5)_2NH$
90	Furfurol	C_4H_3OCHO
91	Glykokoll	CH_2NH_2-COOH
92	Hippursäure	$C_9H_9NO_3$
93	Kakodylsäure	$(CH_3)_2AsOOH$
94	Lactamid	CH_3CHNH_2COOH
95	Naphtol	$C_{10}H_7OH$
96	Naphtylamin	$C_{10}H_7NH_2$
97	Nitrophenol	$C_6H_4OHNO_2$
98	Oxychinolin	$C_9H_6(OH)N$
99	Parabansäure	$CO(NHCO)_2$
100	Pikrinsäure	$C_6H_2(NO_2)_3OH$
101	Propionnitril	C_2H_5CN
102	Rosolsäure	$C_{20}H_{16}O_3$
103	Succinimid	$C_2H_4=(CO)_2=NH$
104	Sulfoessigsäure	$CH_2SO_3H.CO_2H$
105	Triäthylamin	$(C_2H_5)_3N$
106	Trioxyantrachinon	$C_{14}H_5O_2(OH)_3$
107	Trichloracetat	$C_2H_3Cl_3O$
108	Vanilin	$C_6H_3\left\langle\begin{matrix}OH\\OCH_3\\CHO\end{matrix}\right.$
109	Zimmtsäure	$C_6H_5-CH=CHCO_2H$
110	Diglykolsäure	$C_4H_6O_5O(CH_2-COOH)_2$
111	Äther der Weinsäure	$C_8H_{14}O_6$

Wie man aus dieser Zusammenstellung ersehen kann, ist die Eigenschaft, die Fällung der Hydrate zu verhindern, resp. die komplexen Ionen mit den schweren Metallen zu bilden, nur auf eine

verhältnismäſsig kleine Anzahl der organischen Verbindungen beschränkt. Von den 110 Repräsentanten von allen möglichen organischen Körpern sind nur 25 fähig, die Bildung des Niederschlages in allen oder nur einzelnen untersuchten Salzlösungen (vgl. Tabelle II) zu verhindern. Dabei gehören diese Körper nur zu einigen wenigen wohl charakteristischen Gruppen, und zwar:

1. zu mehrwertigen Alkoholen,
2. zu Kohlehydraten,
3. zu mehrwertigen einbasischen oder mehrbasischen Säuren,
4. nur in einzelnen Fällen zu Amidosäuren, mehrwertigen Phenolen und Phenolsäuren.

Wie ich früher erwähnt habe, verhindern die ein- und mehrbasischen organischen Säuren die Bildung des Hydrats, jedoch nur in sauren oder neutralen Lösungen. In alkalischen Lösungen entsteht gewöhnlich ein Niederschlag, wenn auch oft erst nach einiger Zeit. Die Nichtentstehung des unlöslichen Hydroxyds in sauren bezw. neutralen wässerigen Lösungen von organischen ein- und mehrbasischen Säuren kann man vielleicht durch die Bildung der eigentlichen Doppelsalze im früher auseinandergesetzten Sinne erklären.[1]

Wohl charakteristisch und auffallend ist die Erscheinung, daſs im allgemeinen die die Fällung verhindernden Substanzen mit einzelnen geringen Ausnahmen zu den Körpern der Fettreihe gehören. Korrespondierende aromatische Verbindungen, wie z. B. mehrwertige Phenole (mit geringen Ausnahmen) und Oxysäuren sind wirkungslos.

Eine weitere bemerkenswerte Erscheinung ist die, daſs alle als fällungverhindernd bezeichneten organischen Verbindungen die Hydroxylgruppe (OH) enthalten. Bei Ersetzung der OH-Gruppe durch andere einwertige basische oder saure Radikale, z. B. HS, CN, NH_2, Cl, COH etc. verlieren diese Substanzen mit Ausnahme der Amidoverbindungen, die mit Cu und Ni lösliche komplexe Salze bilden, ihre Eigenschaft, der Fällung des Hydrats entgegenzuwirken, was auf einen engen Zusammenhang zwischen der Konstitution der fraglichen organischen Verbindungen und ihrer Eigentümlichkeit, komplexe Salze zu bilden, hinzudeuten scheint.

Endlich sind die meisten von den auf die Bildung der unlöslichen Hydrate störend wirkenden organischen Substanzen sehr schlechte Leiter: die Polyalkohole und Kohlenhydrate sind als Nichtleiter bekannt, die Oxysäuren der Fettreihe sind bei dieser Verdünnung nur schlechte Leiter, was wiederum auf die Beziehungen

[1] Vergl. S. 3 dieser Abhandlung.

zwischen der Leitfähigkeit bezw. Dissoziation eines gelösten Stoffes und seiner chemischen Beschaffenheit zurückzuführen ist, und worauf OSTWALD, ARRHENIUS, NERNST als auf eine Konsequenz der Dissoziationstheorien hingewiesen haben.

Das Verhalten der verschiedenen fällungverhindernden organischen Substanzen ist keineswegs für alle untersuchten Salzlösungen dasselbe. In nachfolgender Tabelle II sind die Substanzen nach ihrem Vermögen, die Bildung des Niederschlages in allen vier oder nur in einzelnen von den untersuchten Salzlösungen zu verhindern, geordnet.

In Rubrik I und II sind die Namen resp. Formeln der organischen Substanzen angegeben. In weiteren Rubriken das Verhalten der Salzlösungen: *A* bei „Überschufs von organischen Substanzen“, dieser Ausdruck bezeichnet eine Mischung, wo auf „eine Valenz“ der in der Lösung befindlichen Metallionen „ein Molekül“ der organischen Substanz zugegeben wurde, so dafs bei Eisenchlorid (Fe-Ion dreiwertig) 3 Moleküle, bei den zweiwertigen Ionen Cu, Ni und Fe (in $FeSO_4$) 2 Moleküle einer organischen Verbindung beigemischt waren. Unter dem Ausdruck *B*: „im Überschufs der Salzlösung“ soll man eine Mischung verstehen, die auf 1 Molekül der organischen Substanz 1 Molekül der Salzlösung enthält.

Ich gebe nur diese zwei eben erwähnten Grenzfälle ohne die übrigen dazwischen liegenden Mischungen zu berücksichtigen, aus dem Grunde, weil man nur bei diesen zwei gewissermafsen sicher die Entstehung bezw. Nichtentstehung des Niederschlages beobachten konnte.[1]

Die Mengen der zugesetzten Kalilauge sind nicht angegeben, da in der Regel ein Zusatz eines auch sehr grofsen Überschusses zu den alkalisch reagierenden Mischungen wirkungslos blieb.

Bei Eisenchlorid ($FeCl_3$) und Eisensulfat ($FeSO_4$) ist auch das Verhalten der alkoholischen Lösungen dieser Salze, in der Tabelle verkürzt „alkoh. Lös.“, beschrieben.

---

[1] Nach KAHLENBERG l. c. S. 590 hat eine Verbindung, die durch Auflösen des Cu- resp. Pb-Tartrats in Kalilauge entsteht, die Formel

```
COOK        KOO
HCOH        HCOH
HCOH        HCOH
 COOM—O—MCOO
```

wo M Kupfer oder Blei bezeichnet, also auf eine Valenz von Cu resp. Pb 1 Molekül der Weinsäure kommt. Aus dieser und anderen älteren Arbeiten von SALKOWSKI, WEITH, STÄDELER etc. konnte man schliefsen, dafs die von mir angenommenen Grenzverhältnisse der Mengen der reagierenden Körper, ceteris paribus, die meist entsprechenden zur Bildung der komplexen Salze sind.

Tabelle II. A. Beim Überschufs der organischen Substan

Organische Substanz	Formel	$FeCl_3$	$NiCl_2$	$CuCl_2$
		$FeCl_3$: org. S. $=1:3$	$NiCl_2$: org. S. $1:2$	$CuCl_2$: or $1:2$
1. Glykol	$C_2H_4(OH)_2$	**kein Niederschl.** Lös. gelb alkoh. Lös. **Niederschlag** weifsbraun	**kein Niederschl.** Lös. grünlich	**kein Nieder** Lös. bl
2. Glycerin	$C_3H_5(OH)_3$	wie oben **kein Niederschl.** alkh. Lös. w. N.	wie oben **kein Niederschl.**	wie obe **kein Nieder**
3. Erythrit	$C_4H_6(OH)_4$	wie oben **kein Niederschl.** alkh. Lös. w. N.	wie oben **kein Niederschl.**	wie obe **kein Nieder**
4. Mannit	$C_6H_8(OH)_6$	wie oben **kein Niederschl.** alkh. Lös. w. N.	wie oben **kein Niederschl.**	wie obe **kein Nieder**
5. Oxyhydrochinon	$C_6H_3(OH)_3$	in wäss. und alkh. Lös. ein **Niederschlag** schwarz	**kein Niederschl.** Lös. rot	**Niederschl** schwar
6. Glykolsäure	$CH_2(OH)CO_2H$	**kein Niederschl.** Lös. gelb alkh. Lös. **Niederschlag** weifs	**kein Niederschl.** Lös. grün	**kein Nieder** Lös. bl
7. Milchsäure	$C_2H_4(OH)COOH$	wie oben **kein Niederschl.** alkh. Lös. N. w.	**kein Niederschl.** Lös. gelb	wie obe **kein Nieder**
8. Glycerinsäure	$C_2H_3(OH)_2COOH$	wie oben **kein Niederschl.** alkh. Lös. N. w.	**kein Niederschl.** Lös. grün	wie obe **kein Nieder**
9. Saccharinsäure	$C_5H_7(OH)_4CO_2H$	**kein Niederschl.** Lös. rot alkh. Lös. weifs. **Niederschlag**	wie oben **kein Niederschl.**	wie obe **kein Nieder**

B. Beim Überschuß der Salzlösung.

…SO$_4$	$FeCl_3$	$NiCl_2$	$CuCl_2$	$FeSO_4$	Bemerkungen
…: org.S. …2	$FeCl_3$: org. S. 1 : 1	$NiCl_2$: org. S. 1 : 1	$CuCl_2$: org. S. 1 : 1	$FeSO_4$: org.S. 1 : 1	
…schlag …ıtzig- …ün	**Niederschlag** braun in wäss. u. alkh. Lös.	**Niederschlag** apfelgrün	**Niederschlag** braun	**Niederschlag** schmutzig- grün	
…oben …schlag	**kein Niederschl.** Lös. gelb in alkh. Lös. ein br. N.	wie oben **Niederschlag**	wie oben **Niederschlag** etwas löslich	wie oben **Niederschlag**	Beim Überschuß von $NiCl_2$ bildet sich der Niederschl. erst nach einiger Zeit
…oben …schlag	wie oben **kein Niederschl.** alkh. Lös. N.	**kein Niederschl.** Lös. grün	**kein Niederschl.** Lös. blau	wie oben **Niederschlag**	
…schlag	wie oben **kein Niederschl.** alkh. Lös. N.	wie oben **kein Niederschl.**	wie oben **kein Niederschl.**	wie oben **Niederschlag**	
…schlag …warz	in wäss. und alkh. Lös. **Niederschlag** schwarz	**Niederschlag** schwarz	**Niederschlag** schwarz	wie oben **Niederschlag**	Der Niederschlag beim Überschuß von $NiCl_2$ ist etwas löslich
…schlag …lich	in alkh. und wäss. Lös. ein **Niederschlag** weiß	**Niederschlag** apfelgrün	**Niederschlag** blau	wie oben **Niederschlag**	
…oben …schlag	**kein Niederschl.** Lös. gelb alkh. Lös. **Niederschlag** weiß	**Niederschlag** apfelgrün	**Niederschlag** blau	wie oben **Niederschlag**	Die Niederschläge beim Überschuß von $NiCl_2$ u. $CuCl_2$ sind etwas löslich.
…derschl. …grün	wie oben **kein Niederschl.** alkh. Lös. N.	**kein Niederschl.** Lös. grün	**kein Niederschl.** Lös. blau	wie oben **Niederschlag**	
…derschl. …gelbe …ung	wie oben **kein Niederschl.** alkh. Lös. N.	wie oben **kein Niederschl.**	wie oben **kein Niederschl.**	wie oben **Niederschlag**	

Tabelle II. A. Beim Überschufs der organischen Substanz.

Organische Substanz	Formel	$FeCl_3$ $FeCl_3$: org. S. = 1 : 3	$NiCl_2$ $NiCl_2$: org. S. 1 : 2	$CuCl_2$ $CuCl_2$: org. S 1 : 2
10. Protocatechusäure	$C_6H_3(OH)_2CO_2H$	wie oben kein Niederschl. alkh. Lös. N. w.	kein Niederschl. Lös. gelbgrün	Niederschlag schwarz
11. Gallussäure	$C_6H_2(OH)_3CO_2H$ 1 : 3 : 4 : 5	kein Niederschl. Lös. violettrot alkh. Lös. Niederschlag schwarz	kein Niederschl. Lös. rot	kein Niederschl Lös. dunkelrot
12. Pyrogallokarbonsäure	$C_6H_2(OH)_3CO_2H$ 1 : 2 : 3 : 4	kein Niederschl. Lös. rot alkh. Lös. Niederschlag schwarzgrau	kein Niederschl. Lös. rot	wie oben kein Niederschl
13. Äpfelsäure	$C_2H_3(OH)(CO_2H)_2$	kein Niederschl. Lös. rot alkh. Lös. Niederschlag etwas lösl. im Überschufs der Säure	Niederschlag grün	Niederschlag schmutziggrün
14. Weinsäure	$C_2H_2(OH)_2(CO_2H)_2$	kein Niederschl. Lös. gelbrot alkh. Lös. Niederschlag braun, etwas löslich im Übersch. der Säure	kein Niederschl. Lös. gelbgrün	kein Niederschl. Lös. blau
15. Äthylenweinsäure	CH(OH)—$COOC_2H_5$ | CH(OH)—COOH	wie oben kein Niederschl. alkh. Lös. N. w.	wie oben kein Niederschl.	wie oben kein Niederschl
16. Äther der Weinsäure	CH(OH)—$COOC_2H_5$ | CH(OH)—$COOC_2H_5$	wie oben kein Niederschl. alk. Lös. w. N.	wie oben kein Niederschl.	wie oben kein Niederschl

B. Beim Überschufs der Salzlösung.

…SO_4	$FeCl_3$	$NiCl_2$	$CuCl_2$	$FeSO_4$	Bemerkungen
: org.S. :2	$FeCl_3$: org. S. 1 : 1	$NiCl_2$: org. S. 1 : 1	$CuCl_2$: org. S. 1 : 1	$FeSO_4$: org.S. 1 : 1	
rschlag warz	in wäss. Lös. ein **schwacher Niederschlag**, alkh. Lös. rot. **Niederschlag**	**Niederschlag** braun	**Niederschlag** schwarz	wie oben **Niederschlag**	
ederschl. . rot	**kein Niederschl.** Lös. rot alkh. Lös. **Niederschlag** schwarz	**Niederschlag** schwarz	**kein Niederschl.** Lös. dunkel-rot	**kein Niederschl.** Lös. rot	Mit der Zeit bildet sich beim Überschufs von $FeSO_4$ ein schwarzer Niederschlag (suspendiert).
rschlag ch auf- ı gröfs. schufs g.Subst.	**kein Niederschl.** Lös. dunkel-rot alkh. Lös. Niederschlag	wie oben **Niederschlag**	wie oben **kein Niederschl.**	**Niederschlag** schwarz	
rschlag nlich	**Niederschlag** braun in wässer. und alkoh. Lösung	**Niederschlag** apfelgrün	**Niederschlag** blau	**Niederschlag** grünlich	Der Niederschlag mit $CuCl_2$ bildet sich nach einiger Zeit und ist geringer.
derschl. grün	**kein Niederschl.** Lös. gelb alkoh. Lös. ein brauner **Niederschlag**	**kein Niederschl.** Lös. grün	**Niederschlag** blau	**kein Niederschl.** Lös. gelb	Vergl. die Bemerkung oben
oben derschl.	wie oben **kein Niederschl.** alkh. Lös. N.	wie oben **kein Niederschl.**	wie oben **Niederschlag**	wie oben **kein Niederschl.**	do.
oben derschl.	**kein Niederschl.** alk. Lös. **Niederschlag** grau	wie oben **kein Niederschl.**	wie oben **Niederschlag**	wie oben **kein Niederschl.**	do.

Tabelle II. A. Beim Überschufs der organischen Substanz.

Organische Substanz	Formel	$FeCl_3$ $FeCl_3$: org. S. = 1 : 3	$NiCl_2$ $NiCl_2$: org. S. 1 : 2	$CuCl_2$ $CuCl_2$: org. 1 : 2
17. Traubensäure	$C_4H_6O_6$	kein Niederschl. Lös. etwas rot alkh. Lös. w. N.	wie oben kein Niederschl.	wie oben kein Niederscl
18. Zuckersäure	$C_4H_4(OH)_4(CO_2H)_2$	wie oben kein Niederschl. alkh. Lös. N. w.	wie oben kein Niederschl.	wie oben kein Niederscl
19. Schleimsäure	$C_4H_4(OH)_4(COOH)_2$	wie oben kein Niederschl. alkh. Lös. N. w.	wie oben kein Niederschl.	wie oben kein Niederscl
20. Citronensäure	$C_3H_4(OH)(COOH)_3$	kein Niederschl. Lös. gelb alkh. Lös. N. w.	kein Niederschl. Lös. grün	Niederschlag erst nach längerem Stehen
21. Desoxalsäure	$C_2H(OH)_2(CO_2H)_3$	kein Niederschl. Lös. rot alkh. Lös. Niederschlag braun	kein Niederschl. Lös. gelb	kein Niederscl Lös. blau
22. Traubenzucker	$C_6H_{12}O_6$	kein Niederschl. Lös. rotbraun alkh. Lös. Niederschlag weifs	Niederschlag grünlich	kein Niederscl Lös. blau
23. Rohrzucker	$C_{12}H_{22}O_{11}$	kein Niederschl. Lös. rot alkh. Lös. weifser Niederschlag	wie oben Niederschlag	kein Niederscl Lös. blau

	B. Beim Überschufs der Salzlösung.				
eSO₄	$FeCl_3$	$NiCl_2$	$CuCl_2$	$FeSO_4$	Bemerkungen
$)_4$: org.S. 1 : 2	$FeCl_3$: org. S. 1 : 1	$NiCl_2$: org. S. 1 : 1	$CuCl_2$: org. S. 1 : 1	$FeSO_4$: org.S. 1 : 1	
e oben **iederschl.**	wie bei Weinsäure **kein Niederschl.** alk. Lös. N.	wie oben **kein Niederschl.**	wie oben **Niederschlag** gering	wie oben **kein Niederschl.**	
e oben **iederschl.**	**kein Niederschl.** Lös. rot alk. Lös. **Niederschlag**	wie oben **kein Niederschl.**	wie oben **Niederschlag**	wie oben **kein Niederschl.**	
e oben **iederschl.**	wie oben **kein Niederschl.** alk. Lös. N.	wie oben **kein Niederschl.**	wie oben **Niederschlag**	wie oben **kein Niederschl.**	
erschlag	**Niederschlag** braun in alk. Lös. **gelb**	**Niederschlag** apfelgrün	wie oben **Niederschlag**	**Niederschlag** grünlich	
e oben **erschlag**	**kein Niederschl.** rote Lös. alk. Lös. rotbrauner **Niederschlag**	wie oben **Niederschlag**	wie oben **Niederschlag**	wie oben **Niederschlag**	
erschlag	**Niederschlag** braunschwarz in alk. Lös. **Niederschlag** weifs	**Niederschlag** schwach grün	**Niederschlag** nach einiger Zeit	wie oben **Niederschlag**	Nach längerem Stehen bildet sich bei $CuCl_2$ im Überschufs von Traubenzucker ein Niederschlag
erschlag **schwarz** **t nach** **ger Zeit**	**Niederschlag** braun in alk. Lös. weifs	wie oben **Niederschlag**	**kein Niederschl.** Lös. blau	**Niederschlag** grau nach einiger Zeit	

Tabelle II. A. Beim Überschufs der organischen Substanz.

Organische Substanz	Formel	$FeCl_3$	$NiCl_2$	$CuCl_2$
		$FeCl_3$: org. S. $= 1:3$	$NiCl_2$: org. S. $1:2$	$CuCl_2$: org. S. $1:2$
24. Glykokoll	$CH_2(NH_2)COOH$	in wässeriger u. alkoh. Lös. ein brauner **Niederschlag**	**kein Niederschl.** Lös. blau	**kein Niederschl.** Lös. dunkelblau
25. Asparaginsäure	$C_2H_3(NH_2)(CO_2H)_2$	wie oben **Niederschlag**	wie oben **kein Niederschl.**	wie oben **kein Niederschl.**
	Kein Niederschlag in	22 Fällen	22 Fällen	21 Fällen
	Niederschlag in	3 „	3 „	4 „

Vergleicht man die in der Tabelle II zusammengestellten Resultate, so bemerkt man leicht, dafs die gröfste Neigung zur Bildung der komplexen Verbindungen das dreiwertige Eisenion hat im Gegensatz zu dem zweiwertigen Fe-Ion in Eisensulfat. Auf 25 untersuchten Substanzen gab $FeCl_3$ in 22 Fällen keinen Niederschlag mit KOH, dagegen $FeSO_4$ nur in 9 Fällen. Aus diesem Verhalten könnte man vielleicht schliefsen, dafs die Bildung der komplexen Ionen bei Metallen, die als verschiedenwertig auftreten, desto leichter vorgeht, je gröfser die Wertigkeit des fraglichen Elementes ist — freilich bedarf diese Vermutung einer weiteren Prüfung.

Die zweiwertigen Ionen von Nickel und Kupfer zeigen eine schwächere Neigung als $Fe\!<$, aber eine viel stärkere als $Fe\!<$ zur Bildung der komplexen Verbindungen, was besonders klar aus ihrem Verhalten beim Überschufs von Salzlösung hervorzugehen scheint. Eigentümlich für diese zwei Metalle ist die beobachtete Nichtentstehung des Niederschlages bei Zusatz von organischen Amidoverbindungen (vergl. die Reaktion mit Glykokoll und Asparaginsäure).

Was nun die organischen Substanzen anbelangt, so steigt die Fähigkeit, komplexe Verbindungen zu bilden, mit der Zahl der OH-Gruppen: die einwertigen Alkohole (Tab. I) verhindern gar nicht

	B. Beim Überschufs der Salzlösung.				
FeSO$_4$	FeCl$_3$	NiCl$_2$	CuCl$_2$	FeSO$_4$	Bemerkungen
eSO$_4$: org. S. 1 : 2	FeCl$_3$: org. S. 1 : 1	NiCl$_2$: org. S. 1 : 1	CuCl$_2$: org. S. 1 : 1	FeSO$_4$: org. S. 1 : 1	
wie oben Niederschlag	Niederschlag braun in wäss. u. alk. Lös.	Niederschlag apfelgrün	kein Niederschl. Lös. blau	wie oben Niederschlag	Der Niederschlag beim Überschufs von NiCl$_2$ wird beim Schütteln merklich aufgelöst.
wie oben Niederschlag	in wäss. und alk. Lös. Niederschlag braun	Niederschlag klein u. nach einiger Zeit	wie oben kein Niederschl.	wie oben Niederschlag	
9 Fällen	15 Fällen	10 Fällen	10 Fällen	7 Fällen	
16 „	10 „	15 „	15 „	19 „	

die Bildung des Hydrats, dagegen bei den mehrwertigen, mit Glykol anfangend, ist die verhindernde Eigenschaft proportional der Zahl der OH-Gruppen, was man leicht ersieht aus dem zweiten Teil der Tabelle II, wo die Reaktionen beim Überschufs der Salzlösungen markiert sind.

Die Wirkung der Zahl der Hydroxylgruppen in oben erwähntem Sinne ist auch für die Oxysäuren charakteristisch; es ist aber kaum möglich, aus diesen Versuchen irgend welche bestimmte Schlüsse auf das Verhalten der einzelnen chemisch verschiedenen Hydroxyl- und Carboxylgruppen zu ziehen, obwohl der Anteil der sauren (COOH) und basischen (OH)-Gruppe bei der Bildung der löslichen komplexen Verbindungen höchst wahrscheinlich verschieden sein mufs; dies beweist das Verhalten der sauer reagierenden Phenole und der organischen mehr- und einbasischen Säuren; in beiden Fällen konnte man die Entstehung des Hydrats beobachten, vorausgesetzt, dafs die Lösungen stark alkalisch reagierten.

Es sei hier noch erwähnt, dafs die von Herrn Kahlenberg gemachten Beobachtungen über die Entstehung resp. Nichtentstehung der unlöslichen Kupferhydrate in einer alkalischen Lösung von CuSO$_4$ bei Anwesenheit einiger Polyalkohole und Oxysäuren sehr gut mit den von mir gemachten Versuchen stimmen, danach könnte man

seine Schlufsfolgerungen: „dafs die Ursache der Nichtentstehung des Cu-Hydrats eher die Bildung einer organo-metallischen Verbindung, in welcher die Cu-Ionen nicht als freie, sondern als komplexe Ionen auftreten", ohne weiteres auf die analogen Erscheinungen bei Eisen und Nickel ausbreiten.

Zum Schlufs ist es mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Professoren W. OSTWALD in Leipzig und S. ARRHENIUS in Stockholm, in deren Laboratorien diese Versuche gemacht wurden, für das alle Zeit bewiesene freundliche Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Leipzig und Stockholm, Sommersemester 1895 und 1896.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Oktober 1896.

Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen.

Von

Alfred Werner.

V. Mitteilung.

Die Kobaltammoniakverbindungen und ihre Nomenklatur.

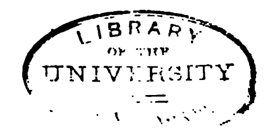
Mit einer Figur im Text.

In einer Reihe theoretischer Aufsätze[1] habe ich die wesentlichsten Gesichtspunkte entwickelt, die mir für die Beurteilung der Konstitution der Metallammoniakverbindungen und in weiterem Sinne auch für den Ausbau einer einheitlichen Theorie der Verbindungen höherer Ordnung mafsgebend zu sein scheinen. Die ersten Grundlagen dieser neuen Theorie wurden, dank den schönen Arbeiten von Jörgensen, zum grofsen Teil in der Chemie der Metallammoniakverbindungen gefunden. Um neue Beweise für meine Ansichten zu erbringen, habe ich gemeinschaftlich mit verschiedenen Mitarbeitern Untersuchungen über diese Verbindungsklasse begonnen, deren Resultate ich nun zu veröffentlichen beabsichtige.

Ich möchte aber vorher noch durch eine möglichst klare Klassifikation dieser Verbindungen und durch einen Vorschlag zur Einführung einer einheitlichen Nomenklatur derselben, den Überblick über die zahlreichen Verbindungsreihen erleichtern. Ich hoffe dadurch weitere Kreise für die eigentümlichen und für den Ausbau unserer Theorien wichtigen Metallammoniaksalze zu interessieren.

Von sämtlichen Metallammoniaksalzen sind diejenigen des Kobalts am eingehendsten charakterisiert; doch sei schon hier darauf hingewiesen, dafs bis jetzt nur die einfachsten Reihen derselben in ihren gegenseitigen Beziehungen erkannt sind. Neben diesen giebt es jedoch, wie ich später an der Hand des experimentellen Materiales nachweisen werde, wesentlich komplexere, mehrere Kobaltatome enthaltende Verbindungsreihen. Da dieselben vielleicht in Beziehung stehen zu den Oxykobaltiaken und den Anhydrooxykobaltiaken, so möge auch die Besprechung dieser letzteren noch verschoben werden. Sehen wir endlich von den Kobaltiaksalzen des

[1] *Diese Zeitschr.* **3**, 267; **8**, 153, 189; **9**, 382.



zweiwertigen Kobalts — die wenig bekannt und schwierig zu charakterisieren sind — ab, so beschränken sich die hier zu entwickelnden Betrachtungen auf Ammoniakverbindungen des dreiwertigen Kobalts, welche nur ein Kobaltatom im zusammengesetzten Radikal enthalten. Diese sind nun allerdings sehr zahlreich; die im folgenden gegebene Übersicht zeigt, dafs etwa 25 verschiedene Reihen gut charakterisiert sind.

Legen wir uns zunächst die Frage vor, was man unter einer Kobaltiaksalzreihe zu verstehen habe, so ergiebt sich aus der Betrachtung der Verbindungen folgende Definition:

Unter einer Kobaltiaksalzreihe sind alle diejenigen Verbindungen zu verstehen, in denen dasselbe, Kobalt und Ammoniak enthaltende komplexe Radikal vorkommt. Die Eigenschaften des komplexen Radikals treten dadurch in den Vordergrund, dafs die dasselbe bildenden Atome und Gruppen in Lösung, speziell auch in wässeriger Lösung, wenigstens primär verbunden bleiben; die negativen Gruppen, die zu demselben gehören, können somit nicht ohne Bildung eines neuen Verbindungstypus abdissoziiert werden und sind infolgedessen wie das Kobalt und das Ammoniak in diesen Verbindungen sehr oft durch die gewöhnlichen Reaktionen nicht nachweisbar, d. h. der ganze Komplex beteiligt sich als solcher an den chemischen Umsätzen, genau wie die Ferro- und Ferricyanradikale in den entsprechenden Verbindungen.

Da der Nachweis und die genaue Kenntnis der komplexen Radikale für die Metallammoniaksalze das mafsgebende Prinzip der Einteilung ergiebt, so ist es klar, dafs in der Benennung der Verbindungen die Zusammensetzung der Radikale ausgedrückt werden sollte. Dieser Forderung wird in den heute im Gebrauch befindlichen Namen nur teilweise genügt, weil noch vielfach Bezeichnungen angewendet werden, welche von der Farbe der Verbindungen sich ableiten, wofür Luteo-, Purpureo-, Roseo-, Violeo-, Praseo-, Fusko-, Melano-, Dichro-, Xantho-, Croceo-, Flavosalze Beispiele sind. Einige dieser Namen haben mit der Zeit allerdings in dem Sinne auch eine chemische Bedeutung erlangt, als sie unabhängig von der Farbe bestimmte Verbindungstypen bezeichnen. Wird schon dadurch die Nomenklatur verwickelt, so kompliziert sich dieselbe noch mehr durch die gleichzeitige Anwendung eines zweiten Nomenklaturprinzipes, demzufolge bei der Namenbildung die Anzahl der auf ein Metallatom vorhandenen Ammoniakmoleküle berücksichtigt wird, ganz abgesehen davon, dafs in einigen noch gebräuchlichen

Namen die Anzahl der auf zwei Metallatome berechneten Ammoniakmoleküle angegeben wird.

Es ist mir denn auch von verschiedenen Seiten der Wunsch geäufsert worden, ich möchte durch Einführung einer leichter verständlichen Nomenklatur das Studium und die Übersicht dieser Verbindungen erleichtern. Wenn ich längere Zeit gezögert habe, dieser Anregung Folge zu leisten, so geschah dies, weil ich befürchtete durch nicht zweckentsprechende Namen das Gegenteil von dem zu erreichen, was meine Absicht war. Ich glaube aber nun doch, dafs man durch konsequente und alleinige Anwendung des oben erwähnten zweiten Nomenklaturprinzipes zu einer sehr klaren und eindeutigen Nomenklatur der Metallammoniaksalze gelangen kann.

Mein Vorschlag bezweckt also nicht die Einführung einer neuen Nomenklatur, sondern blofs die konsequente Anwendung der schon vorhandenen. Die wesentlichsten dabei zu beachtenden Gesichtspunkte sind die folgenden:

1. Alle Namen, die aus der Farbe der Verbindungen abgeleitet erscheinen, sind auszuschliefsen.

2. Die Namen werden gebildet durch Aneinanderreihen der die Verbindung zusammensetzenden Atome und Atomgruppen.

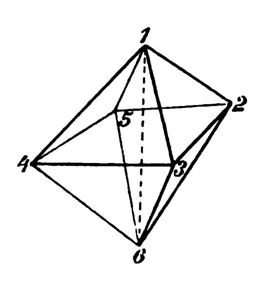
3. Alle diejenigen Atome resp. Atomgruppen, deren Verhalten darauf schliefsen läfst, dafs sie mit dem Metallatom zu einem komplexen Radikal gehören, werden bei der Benennung **vor** den Namen des Metallatoms gestellt. Für die Reihenfolge der einzelnen Gruppen schlage ich vor, zuerst die Namen der Säurereste, daran anschliefsend diejenigen der dem Ammoniak ähnlich wirkenden Gruppen und direkt vor den Namen des Metallatoms die Anzahl der Ammoniakmoleküle zu schreiben.

4. Das Ammoniakmolekül wird mit A**mm**in (entsprechend der angenommenen Schreibweise) bezeichnet, zum Unterschied von dem organischen A**m**in. Das Wasser erhält nach dem Vorschlag von PALMAER die Bezeichnung aquo.

5. Alle diejenigen Reste und Atome, welche nicht zum komplexen, das Metallatom enthaltenden Radikale gehören, werden **nach** dem Namen des Metallatoms angeführt.

Zur Bezeichnung der in isomeren Formen auftretenden Verbindungsreihen mufs ich nun allerdings noch einen speziell neuen Vorschlag, der sich an meine Theorie anlehnt, dem obigen anschliefsen. Da derselbe jedoch, wie sich aus folgendem ergiebt, blofs auf dem Vorsetzen gewisser Zahlen beruht, so kann dadurch

keine Verwirrung entstehen. Ich bezeichne zu diesem Zweck die Ecken in der, die oktaëdrische Verteilung der Radikale um das Metallatom andeutenden Figur folgendermaſsen, und verwende diese Zahlen zur Bezeichnung der relativen Stellen, welche die Radikale im Molekülkomplex einnehmen; hierdurch wird eine Unterscheidung der verschiedenen Isomeren in einfacher Weise möglich.



Durch Anwendung dieser einfachen Regeln gelingt es, nicht nur die Kobaltammoniakverbindungen, sondern sämtliche Metallammoniakverbindungen, und wie ich später zeigen werde, auch die Mehrzahl der Salze eindeutig zu benennen.

Folgende Übersicht diene zunächst zur Orientierung in der Klasse der Kobaltammoniakverbindungen.

I. Verbindungen mit dreiwertigem positiven Radikal.

Neue Namen	Formel	Alte Namen
Hexamminkobaltisalze	$(Co(NH_3)_6)X_3$	Luteokobaltsalze
Triäthylendiaminkobaltisalze	$\left(Co\left(\begin{matrix}NH_2.CH_2\\ \vert\\ NH_2.CH_2\end{matrix}\right)_3\right)X_3$	Äthylendiaminluteokobaltsalze
Aquopentamminkobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_5\end{matrix}\right)X_3$	Roseokobaltsalze
Diaquotetramminkobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}(OH_2)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)X_3$	Tetramminroseokobaltsalze
Triaquotriamminkobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}(OH_2)_3\\(NH_3)_3\end{matrix}\right)X_3$	Triamminroseokobaltsalze
Tetraquodiamminkobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}(OH_2)_4\\(NH_3)_2\end{matrix}\right)X_3$	Diamminroseokobaltsalze
Diaquodiäthylendiaminkobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}(OH_2)_2\\ \left(\begin{matrix}NH_2.CH_2\\NH_2.CH_2\end{matrix}\right)_2\end{matrix}\right)X_3$	Diäthylendiaminroseokobaltsalze

II. Verbindungen mit zweiwertigem positiven Radikal.

Neue Namen	Formel	Alte Namen
Chloropentamminkobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}Cl\\(NH_3)_5\end{matrix}\right)X_2$	Chloropurpureokobaltsalze
Bromopentamminkobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}Br\\(NH_3)_5\end{matrix}\right)X_2$	Bromopurpureokobaltsalze
Nitratopentamminkobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}(NO_3)\\(NH_3)_5\end{matrix}\right)X_2$	Nitratopurpureokobaltsalze

Neue Namen	Formel	Alte Namen
Nitritopentamminkobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}NO_2\\(NH_3)_5\end{matrix}\right)X_2$	Xanthokobaltsalze
Chloroaquotetrammin-kobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}Cl\\OH_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)X_2$	Chloropurpureotetramin-kobaltsalze
Chlorodiäthylendiamin-amminkobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}Cl\\NH_3\\\left(\begin{matrix}NH_2.CH_2\\\vert\\NH_2.CH_2\end{matrix}\right)_2\end{matrix}\right)X_2$	Amminäthylendiaminchloropurpureokobaltsalze
Bromoaquotetrammin-kobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}Br\\OH_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)X_2$	Bromopurpureotetrammin-kobaltsalze
Nitratoaquotetrammin-kobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}NO_3\\OH_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)X_2$	Nitratopurpureotetrammin-kobaltsalze
Nitritoaquotetrammin-kobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}NO_2\\OH_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)X_2$	Aquoxanthokobaltsalze
Chlorodiaquotriammin-kobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}Cl\\(OH_2)_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right)X_2$	Chloropurpureotriammin-kobaltsalze
Chlorotriaquodiammin-kobaltsalze	$\left(Co\begin{matrix}Cl\\(OH_2)_3\\(NH_3)_2\end{matrix}\right)X_2$	Chloropurpureodiammin-kobaltsalze

III. Verbindungen mit einwertigem positiven Radikal.

Neue Namen	Formel	Alte Namen
Sulfatopentamminkobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}SO_4\\(NH_3)_5\end{matrix}\right)X$	Sulfatopurpureokobaltsalze
1.6-Dichlorotetrammin-kobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}Cl_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)X$	Dichloropraseokobaltsalze
1.6-Dichlorodiäthylen-diaminkobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}Cl_2\\\left(\begin{matrix}NH_2.CH_2\\\vert\\NH_2.CH_2\end{matrix}\right)_2\end{matrix}\right)X$	Äthylendiamindichloro-praseokobaltsalze
1.2-Dichlorodiäthylen-diaminkobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}Cl_2\\\left(\begin{matrix}NH_2.CH_2\\\vert\\NH_2.CH_2\end{matrix}\right)_2\end{matrix}\right)X$	Äthylendiamindichloro-violeokobaltsalze
1.6-Dibromodiäthylen-diaminkobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}Br_2\\\left(\begin{matrix}NH_2.CH_2\\\vert\\NH_2.CH_2\end{matrix}\right)_2\end{matrix}\right)X$	Äthylendiamindibromo-praseokobaltsalze
1.2-Dibromotetrammin-kobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}Br_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)X$	Dibromopraseokobaltsalze
1.6-Dinitritotetrammin-kobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}(NO_2)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)X$	Croceokobaltsalze

Neue Namen	Formel	Alte Namen
1.2-Dinitritotetrammin-kobaltisalze	$\left(Co{(NO_2)_2 \atop (NH_3)_4}\right)X$	Flavokobaltsalze
1.2-Karbonatotetrammin-kobaltisalze	$\left(Co{CO_3 \atop (NH_3)_4}\right)X$	Karbonatotetrammin-kobaltsalze
Oxalopentamminkobalti-salze	$\left(Co{C_2O_4 \atop (NH_3)_5}\right)X$	Pentammin-Oxalopurpureo-kobaltsalze
1.2-Oxalotetramminkobalti-salze	$\left(Co{C_2O_4 \atop (NH_3)_4}\right)X$	Tetrammin-Oxalopurpureo-kobaltsalze
1.6-Dichloroaquotriammin-kobaltisalze	$\left(\begin{matrix}Cl_2\\ Co(OH_2)\\ (NH_3)_3\end{matrix}\right)X$	Dichrosalz
1.6-Dichlorodiaquo-diamminkobaltisalze	$\left(\begin{matrix}Cl_2\\ Co(OH_2)_2\\ (NH_3)_2\end{matrix}\right)X$	Dichlorodiamminpraseo-kobaltsalze

Nichtdissoziierende Verbindungen.

Neue Namen	Formel	Alte Namen
1.2.4-Trinitritotriammin-kobalt	$Co{(NH_3)_3 \atop (NO_2)_3}$	Triamminkobaltnitrit von GIBBS
1.2.3-Trinitrotriammin-kobalt	$Co{(NH_3)_3 \atop (NO_2)_3}$	Triamminkobaltnitrit von ERDMANN
Trinitratotriamminkobalt	$Co{(NO_3)_3 \atop (NH_3)_3}$	Triamminkobaltnitrat
Karbonatodi-karbonato-triamminkobalt	$Co{(NH_3)_3 \atop CO_3}$ CO_2 $Co{CO_3 \atop (NH_3)_3}$	Triamminkobaltkarbonat
Oxalodi-dinitritodiammin-kobalt	$\left(Co{(NH_3)_2 \atop (NO_2)_2}\right)$ C_2O_4 $\left(Co{(NH_3)_2 \atop (NO_2)_2}\right)$	Norm. Nitrodiammin-kobaltoxalat

Verbindungen mit einwertigem negativen Radikal.

Neue Namen	Formel	Alte Namen
Dinitritooxalodiammin-kobaltisaures Kalium	$\left(Co\begin{matrix}(NO_2)_2\\ (NH_3)_2\\ CO_2.CO_2\end{matrix}\right)K + 1\,aq$	Dinitritodiamminkobalt-oxalsaures Kalium
Tetranitritodiammin-kobaltisaures Kalium	$\left(Co{(NO_2)_4 \atop (NH_3)_2}\right)K$	Kaliumdiamminkobaltnitrit

Verbindungen mit dreiwertigem negativen Radikal.

Neue Namen	Formel	Alte Namen
Hexanitritokobaltisaures Kalium	$Co(NO_2)_6 K_3$	Kaliumkobaltnitrit
Hexacyanokobaltisaures Kalium	$(CoCy_6) K_3$	Kobalticyankalium

Ich glaube, daſs obige Zusammenstellung die Brauchbarkeit der vorgeschlagenen Namen zeigt; ich würde es aber doch begrüſsen, wenn diese Namen noch vereinfacht werden könnten.

Universitätslaboratorium Zürich, Oktober 1896.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Oktober 1896.

Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen.

Von

ALFRED WERNER.

VI. Mitteilung.

Über 1.6-Dichlorotetramminkobaltisalze (Chloropraseosalze).

Von ARNOLD KLEIN.

Mit 1 Figur im Text.

Die 1.6-Dichlorotetramminkobaltisalze (Chloropraseosalze) sind bis jetzt nur spärlich untersucht worden und verschiedene Angaben über dieselben sind ungenau.

Entdeckt wurde die Dichlorotetramminsalzreihe von GIBBS und GENTH. ROSE untersuchte das Chlorid und VORTMANN einige andere Salze. JÖRGENSEN hat gelegentlich die Bildung von Praseosalzen beobachtet, eingehend untersucht hat er die entsprechenden Dichloro- und Dibromoreihen mit Äthylendiamin, welche bedeutend beständiger sind, als die Ammoniakpraseosalze.

Es ist uns nun auch gelungen, die Chlororeihe mit Ammoniak ziemlich vollständig zu charakterisieren. Nur einige wenige Fragen von sekundärer Bedeutung bleiben noch zu beantworten; zu diesem Zweck sind betreffende Versuche schon in Angriff genommen. Im allgemeinen hat sich aus der folgenden Untersuchung ergeben, dafs die Verbindungen mit Ammoniak eine weitgehende Übereinstimmung in ihrem Verhalten mit den entsprechenden Salzen mit Äthylendiamin zeigen.

Ein genauer Vergleich aller hierher gehöriger Verbindungen soll jedoch erst nach Abschlufs einer Untersuchung über Dibromotetramminkobaltsalze erfolgen.

1.6-Dichlorotetramminkobaltbisulfat, $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right)SO_4H$.

Zur Darstellung dieses Salzes kann man entweder, wie es ROSE und VORTMANN gethan haben, von oxydierten ammoniakalischen

Kobaltlösungen ausgehen, oder mit JÖRGENSEN als Ausgangsmaterial Carbonatotetramminkobaltchlorid $\left(Co{}^{CO_3}_{(NH_3)_4}\right)Cl$ anwenden.

Für die folgenden Versuche wurde in der Regel von letzterem Salze ausgegangen.

Festes Carbonatotetramminchlorid wird in einer mit Kältemischung umgebenen Porzellanschale unter Umrühren mit konz. Salzsäure behandelt, bis sämtliche Kohlensäure entwickelt ist. Unter Vermeidung von Erwärmung löst man sodann in konz. H_2SO_4 und fügt so lange konz. HCl zu, bis das Aufschäumen aufgehört hat und auf weiteren Zusatz keine Fällung mehr eintritt. Die breiige Masse wird in einem Kolben einige Tage verschlossen stehen gelassen.

Es tritt langsam, aber nach genügender Zeit vollständige Umwandlung in ein grünes Salz ein.

Dasselbe wurde über Asbest filtriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und auf Thonplatten getrocknet.

Die Analysen des Salzes stimmten in keinem Falle auf Praseochlorid, welches Salz nach den bisherigen Angaben zu erwarten war. Das Salz unterscheidet sich denn auch in vieler Hinsicht von Praseochlorid. Im Gegensatz zu diesem zeigte es sich in Wasser leicht löslich und die wässerige Lösung reagierte stark sauer. Dies konnte nicht von anhaftender Säure herrühren, weil das Salz bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Alkohol und Äther gewaschen worden war.

Da aufserdem eine qualitative Prüfung Anwesenheit von Schwefelsäure erwies, so konnte das Salz kein Praseochlorid sein.

Bei der Untersuchung der quantitativen Zusammensetzung wurden folgende Werte erhalten.

0.616 g Substanz gaben 0.1152 g $BaSO_4$ = 29.37 % SO_4
0.2452 g „ „ 0.2494 g AgCl = 25.11 % Cl
0.1691 g „ mit NaOH destilliert
Ammoniak, welches 4.60 ccm
$^1/_2$ norm. H_2SO_4 neutralisierten = 19.00 % N
0.2005 g Substanz gaben 0.1083 g $CoSO_4$ = 20.55 % Co.

Gefunden:	Berechnet für $Co(NH_3)_4Cl_2SO_4H$:	Berechnet für $\left(Co{}^{(NH_3)_4}_{Cl_2}\right)Cl$:
Co = 20.55	19.73	25.22
N = 19.00	18.98	23.98
Cl = 25.11	24.07	45.60
SO_4 = 29.37	32.88	—

Aus diesen Resultaten ergiebt sich schon mit grofser Wahrscheinlichkeit, dafs man es in dem Salz mit einem sauren Sulfat der Chlorotetramminreihe zu thun hat.

Das Salz kann leicht rein erhalten werden. Man löst das rohe Salz in Wasser, in welchem es ziemlich leicht löslich ist, und fällt die konzentrierte und filtrierte Lösung desselben mit halbverdünnter Schwefelsäure.

Es bildet, in dieser Weise erhalten, einen schönen dunkelgrünen, in 3—4 cm langen Nadeln krystallisierten Körper.

0.2019 g Substanz gaben 0.1606 g Baryumsulfat, entsprechend 33.98 % SO_4, berechnet 32.88 %.

Die saure Reaktion des Salzes wurde titrimetrisch bestimmt.

0.1889 g Substanz erforderten 1.28 ccm $^1/_2$norm. Natronlauge = 32.86 % HSO_4, während sich 32.88 % berechnen.

Damit ist die oben aufgestellte Formel sicher bewiesen.

Da das Dichlorotetramminbisulfat eines der leicht löslichsten Salze der ganzen Reihe darstellt und in wässeriger Lösung ziemlich lange beständig ist, so eignet es sich gut zur Darstellung der anderen Salze.

Salzsäure und Chloride erzeugen einen heller grün gefärbten kleinkrystallinischen Niederschlag von Dichlorotetramminkobaltchlorid. In gleicher Weise erhält man Niederschläge der entsprechenden Salze beim Fällen mit Lösungen von Bromwasserstoff oder Bromiden, Jodwasserstoff oder Jodiden, Fluoriden, Salpetersäure, Nitraten, Nitriten, Rhodanaten, Chromaten, Bichromaten, Kaliumplatochlorid, Platinchlorid, Kaliumgoldchlorid, Ferricyankalium, Chromicyankalium, Quecksilberchlorid und Kaliumquecksilberchlorid.

Mit Mercuronitrat, Cyankalium, Ferrocyankaliumlösung erfolgt Zersetzung; Natriumdithionat fällt zunächst einen braunen Niederschlag, der nach einiger Zeit grün wird.

Konz. Schwefelsäure löst das Bisulfat unter Salzsäureentwickelung mit roter Farbe.

Ein sehr interessantes Verhalten zeigt das saure Dichlorotetramminsulfat gegen einige andere Salze, wie Silbernitrat und Wismutnitrat.

Beim Vermischen der entsprechenden Lösungen erhält man auch hier grüne Niederschläge, die jedoch schon im Aussehen von dem zu erwartenden Nitrat sich unterscheiden. Sie sind bedeutend heller gefärbt und nicht krystallinisch, sondern pulverig.

Die Untersuchung derselben hat gezeigt, dafs man es mit

Doppelsalzen zu thun hat, in denen das saure Wasserstoffatom des sauren Sulfats durch Silber resp. Wismut ersetzt ist.

Das Silbersalz, $\left(Co{(NH_3)_4 \atop Cl_2}\right)SO_4Ag$.

Man mischt bei möglichst niederer Temperatur die Lösungen äquivalenter Mengen Bisulfat und Silbernitrat. Die Fällung ist vollständig; der voluminöse, flockige, hellgrüne Niederschlag wird sofort abfiltriert und getrocknet.

0.1958 g Substanz, mit Wasser und HNO_3 erhitzt, gaben 0.0685 g AgCl, entsprechend 26.42 % Ag, während sich aus der obigen Formel 26.86 % berechnen.

Das Wismutsalz, $Bi \begin{cases} SO_4\left(Co{Cl_2 \atop (NH_3)_4}\right) \\ SO_4\left(Co{Cl_2 \atop (NH_3)_4}\right) \\ SO_4\left(Co{Cl_2 \atop (NH_3)_4}\right) \end{cases}$

Die Darstellung dieses Salzes erfordert wegen der leichten Bildung basischer Wismutsalze gröſsere Sorgfalt.

0.5 g Dichlorotetramminbisulfat und 0.48 g $Bi(NO_3)_3 + 5aq$ werden in der gerade nötigen Menge Wasser bei 0° gelöst und rasch vermischt. Sobald sich der entstehende grüne pulverige Niederschlag abgesetzt hat, dekantiert man die noch etwas trübe Flüssigkeit und wäscht rasch zweimal mit Wasser nach, worauf derselbe auf einer Thonplatte getrocknet wird.

Zur Analyse wurden 0.2037 g Substanz mit 3 ccm konzentrierter Salpetersäure im geschlossenen Rohre auf 120° erhitzt, darauf wurde in salpetersäurehaltigem Wasser gelöst, eingeengt und mit H_2S gefällt. Das Schwefelwismut Bi_2S_3 bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wog 0.0545 g.

	Gefunden:	Berechnet:
Bi	= 21.70	19.09

Verhalten des Dichlorotetramminbisulfats in wässeriger Lösung.

Das saure Dichlorotetramminsulfat ist in wässeriger Lösung beständiger als die anderen Salze der Reihe, doch wechselt auch hier die Farbe nach einiger Zeit. Die Lösung wird zunächst blau und dann violett, um schlieſslich durch farblos in rotviolett und rot überzugehen.

Eine tiefere Zersetzung der Verbindung in der Lösung wird auch bei längerem Stehen nicht beobachtet; durch Erwärmen wird der Farbenwechsel beschleunigt.

Dafs dieser Farbenwechsel nicht, wie es in DAMMER's Handbuch für die Praseosalze als möglich hingestellt wird, durch einen Übergang in Dichlorovioleosalze zu erklären ist, kann in diesem speziellen Falle in eleganter Weise bewiesen werden.

Arbeitet man nämlich mit konz. Lösungen des sauren Sulfats, so bemerkt man nach kurzer Zeit die Abscheidung stark glänzender rotvioletter Blättchen.

Die Analyse derselben ergab:

0.2014 g Substanz mit H_2SO_4 eingedampft 0.1138 g $CoSO_4$.

0.1409 g Substanz mit Kalilauge destilliert und das übergehende Ammoniak in $^1/_2$norm. H_2SO_4 aufgefangen, neutralisierte 4.10 ccm.

0.2014 g Substanz, mit Silbernitrat in der Hitze gefällt, gaben 0.1050 g AgCl.

0.2220 g Substanz, mit Chlorbaryum gefällt, gaben 0.1876 g $BaSO_4$.

Gefunden:		Berechnet für $\left(\text{Co}\begin{matrix}(NH_3)_4\\ Cl\\ H_2O\end{matrix}\right)SO_4$:
Co	= 21.28	21.33
N	= 20.36	20.24
Cl	= 12.89	12.87
SO_4	= 34.81	34.71

Das ausgeschiedene Salz ist somit Chloroaquotetramminkobaltsulfat und sicher identisch mit dem Salz, welches JÖRGENSEN aus dem durch Erhitzen von Karbonatotetramminkobaltchlorid mit Salzsäure gewonnenen Chloroaquotetramminkobaltchlorid durch Umsatz mit Ammonsulfat gewonnen hat.

In konz. Schwefelsäure löst es sich mit violetter Farbe; durch Fällen der wässerigen Lösung mit konz. Salzsäure erhält man Chloroaquotetramminkobaltchlorid $\left(\text{Co}\begin{matrix}(NH_3)_4\\ H_2O\\ Cl\end{matrix}\right)Cl_2$, wie aus folgender Bestimmung hervorgeht.

0.1195 g des Salzes, mit Kalilauge destilliert, ergaben eine Ammoniakmenge, die 3.82 ccm $^1/_2$norm. Schwefelsäure neutralisierte.

Gefunden:	Berechnet:
N = 22.37	22.31

Der Farbenwechsel der Lösungen wird somit bedingt durch den Übergang des Dichlorotetramminkobaltibisulfats in Chloroaquotetramminkobaltisulfat.

$$\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right)SO_4H + H_2O = \left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\H_2O\\Cl\end{matrix}\right)\begin{matrix}SO_4H\\ \\Cl\end{matrix} = \left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\H_2O\\Cl\end{matrix}\right)SO_4 + HCl$$

Die ganze chemische Reaktion zerfällt somit in zwei einzelne Phasen. Zunächst tritt unter dem Einflufs des Wassers ein Chloratom in die äufsere Sphäre, indem sich gleichzeitig ein Wassermolekül an die Stelle schiebt; in zweiter Linie wird dann das nun ionisierbare Chloratom als Salzsäure abgespalten.

Der Hydratationsvorgang bleibt beim Chloroaquotetramminkobaltsulfat, welches in wässeriger Lösung beständig ist, stehen. Der Beweis dafür wird in einer späteren Abhandlung im Zusammenhang mit anderen Beobachtungen geliefert werden.

1.6-Dichlorotetramminkobaltichlorid, $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right)Cl$.[1]

Dieses Salz entsteht durch Fällen der wässerigen Lösung des Bisulfats mit konz. Salzsäure. Es bildet glänzende, kleine, etwas heller grün als das saure Sulfat gefärbte, unter dem Mikroskop schwach dichroïtisch erscheinende Krystalle.

0.1911 g gaben 0.3512 g AgCl.

	Gefunden:	Berechnet:
Cl	= 45.44	45.60

Dieses Salz ist schon von Rose beschrieben worden. Es ist in Wasser weniger löslich als das saure Sulfat und die grüne Lösung ändert die Farbe viel rascher, auch hier wieder, wie durch eine eingehende Untersuchung der Leitfähigkeit bewiesen wurde, infolge einer rasch erfolgenden Hydratation, die jedoch nicht beim Chloroaquotetramminkobaltichlorid stehen bleibt, sondern bis zum Diaquotetramminkobaltichlorid vorschreitet.

$$\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right)Cl + H_2O = \left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\H_2O\\Cl\end{matrix}\right)Cl_2.$$

$$\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\H_2O\\Cl\end{matrix}\right)Cl_2 + H_2O = \left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(H_2O)_2\end{matrix}\right)Cl_3.$$

[1] Rose hat bekanntlich das Praseochlorid mit 1 Mol. Wasser beschrieben. Die obige Zusammensetzung betrachte ich durch die eine Chlorbestimmung von Herrn Klein nicht als sicher gestellt, und soll das Salz infolgedessen genauer untersucht werden.

1.6-Dichlorotetramminkobaltibromid, $\left(Co{(NH_3)_4 \atop Cl_2}\right)Br$.

Das Bromid wurde aus der Lösung des sauren Sulfats durch Zusatz von Bromwasserstoff ausgefällt und bildet schön grüne, wahrscheinlich rhombische Krystalle.

0.2010 g gaben 0.3432 g Halogensilber.
Es berechnen sich daraus für 2 Mol. Chlorsilber 0.2068 g,
für 1 Mol. Bromsilber 0.1354 g.

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 25.44	25.53
Br = 28.66	28.77.

Die wässerige Lösung reagiert neutral und zeigt denselben Farbenwechsel wie die anderen Salze; nach längerem Stehen tritt jedoch, wie auch beim Chlorid, vollständige Zersetzung unter Abscheidung von Kobaltoxyd ein.

Dichlorotetramminkobaltijodid, $\left(Co{(NH_3)_4 \atop Cl_2}\right)J$.

Zur Darstellung dieses Salzes ist die Anwendung von Jodwasserstoffsäure darum nicht zu empfehlen, weil dieselbe schwer frei von Jod zu erhalten ist und dann immer einen braunen Niederschlag, wahrscheinlich eines Polyjodids erzeugt. Die Bereitung gestaltet sich einfach, wenn man konz. Lösungen des sauren Sulfats und von Jodkalium bei niedriger Temperatur vermischt. Der sofort getrennte Niederschlag wird mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und stellt dann ein zeisiggrünes, in Wasser leicht lösliches Salz dar. Auch ganz trocken läſst sich das Salz nicht längere Zeit aufbewahren, denn es zerfällt bald unter Ausstoſsen von Joddämpfen zu einem unlöslichen braunen Pulver.

Die neutrale Lösung wird durch Silbernitrat zunächst hellgrün gefällt, der Niederschlag wird beim Erwärmen schwarz, wobei ein eigentümlicher Geruch auftritt, die Lösung wird farblos; fällt man dagegen in salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat, so erhält man Halogensilberniederschlag.

0.2755 g Substanz gaben 0.4424 g Halogensilber, wovon 2 Mol. Chlorsilber 0.2433 g, 1 Mol. Jodsilber 0.1991 g entsprechen.

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 21.82	21.84
J = 39.04	39.10.

Dichlorotetramminkobaltifluorid, $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right)Fl.$

Dieses, durch seine Leichtlöslichkeit ausgezeichnete Salz wird erhalten durch Fällen einer Lösung des Bisulfats mit einer konz. Lösung von Fluorammonium oder Fluorkalium. Das Fluorid erscheint in schönen, dichroïtischen Rhomben, die wässerige Lösung zeigt denselben Farbenwechsel wie die Lösungen der anderen Salze.

Dichlorotetramminkobaltinitrat, $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right)NO_3.$

Ein Nitrat dieser Reihe ist schon von Vortmann als Nebenprodukt bei der Darstellung von Tetramminpurpureonitrat erhalten worden. Er giebt ihm die Zusammensetzung $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right)NO_3 + 1aq.$

Das von uns erhaltene Nitrat ist wasserfrei, denn das Salz zeigt bei 110° keinen Gewichtsverlust und der Chlorgehalt stimmt mit dem für wasserfreies Salz berechneten vollständig überein.

0.2012 g gaben 0.2209 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 27.15	27.30.

Dargestellt wird das Nitrat durch Fällen der Lösung des sauren schwefelsauren Salzes mit konz. Salpetersäure. Es ist in Wasser nicht leicht löslich, Silbernitrat giebt erst beim Erwärmen eine Fällung von Chlorsilber.

Dichlorotetramminkobaltinitrit, $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right)NO_2 + 1^1/_2\,aq.$

Dieses Salz entsteht beim Vermischen konz. Lösungen von Dichlorotetramminbisulfat und Kaliumnitrit. Es bildet ein prachtvoll grünes, krystallinisches, in Wasser schwer lösliches Pulver.

Silbernitrat fällt aus der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung erst beim Erhitzen Chlorsiber aus.

0.1500 g mit H_2SO_4 eingedampft und geglüht ergaben 0.0874 g $CoSO_4$ = 22.15 % Co.

0.2001 g gaben mit Silbernitrat 0.2107 g AgCl = 26.05 % Cl.

0.1525 g „ „ „ 0.1622 g AgCl = 26.30 % Cl.

0.200 g mit Kalilauge destilliert gaben eine Ammoniakmenge, die 5.85 ccm $^1/_2$Norm.-Schwefelsäure neutralisierten = 24.86 % NH_3.

0.1500 g mit Kalilauge destilliert gaben eine Ammoniakmenge, die 4.40 ccm $^1/_2$Norm.-Schwefelsäure neutralisierten = 25.00 % NH_3.

Die salpetrige Säure wurde durch Überführen in elementaren Stickstoff nach der Gleichung $NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$ bestimmt.[1]

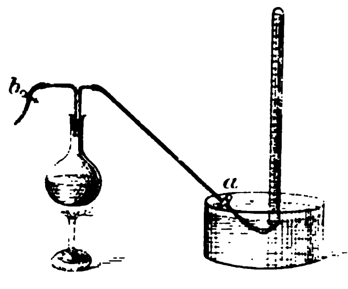
0.200 g des Nitrits wurden durch Destillation mit etwas verdünnter Salpetersäure zerlegt. Die salpetrige Säure wurde in Ammoniak aufgefangen, das überschüssige Ammoniak mit Salzsäure zum gröfsten Teil neutralisiert. Die Lösung gab beim Erhitzen 18.8 ccm Stickstoff bei 15° und 709 mm Barometerstand, entsprechend 0.020454 g Stickstoff N = 5.11 %.[2]

Berechnet für $\left(Co{(NH_3)_4 \atop Cl_2}\right)NO_2 + 1^1/_2\,aq$:		Gefunden: I.	II.
Co	= 21.70	22.15	—
NH_3	= 25.00	24.86	25.00
Cl	= 26.20	26.05	26.30
N (als NO_2)	= 5.16	—	5.11

[1] Durch eine Probeanalyse wurde die Brauchbarkeit der Methode erwiesen. 0.2638 g Kaliumnitrit wurden mit überschüssiger Chlorammoniumlösung erhitzt. Das durch doppelten Umsatz sich bildende Ammoniumnitrit entwickelte 77.7 ccm Stickstoff bei 11° und 716 mm Barometerstand, entsprechend 0.087101 g Stickstoff.

	Gefunden:	Berechnet:
N	= 16.5	16.5.

[2] Der zu obiger Stickstoffbestimmung verwandte Apparat war folgendermafsen zusammengesetzt. In einen etwa 300 ccm grofsen Kolben führen durch einen mit doppelter Bohrung versehenen, luftdicht passenden Gummipfropfen bis knapp unter denselben, zwei Glasröhren. Die eine geht in eine pneumatische Wanne und dient zur Ableitung des sich entwickelnden Stickstoffes, welcher über Wasser in einem Eudiometer aufgefangen wird. Sie besteht aus zwei Teilen, die durch einen Gummischlauch mit einander verbunden sind, der hier durch einen Quetschhahn (*a*) abgeschlossen werden kann. Die zweite Röhre ist schiefwinkelig abgebogen und steht durch einen kurzen Gummischlauch, der ebenfalls einen Quetschhahn (*b*) trägt, mit einer ca. 12 cm langen Glasröhre in Verbindung. — Man bringt zuerst etwas Wasser in den Kolben, öffnet den Quetschhahn *a* und erhitzt zum Sieden, worauf *a* geschlossen und die Flamme entfernt wird. Unter Öffnen von *b* läfst man Wasser nachsteigen, um in dieser Röhre die Luft durch Wasser zu verdrängen, schliefst dann *b*. Nachdem durch Erhitzen der nötige Druck im Kolben erzeugt ist, öffnet



man *a* und kocht so lange, bis alle Luft ausgetrieben ist, was an der vollständigen Kondensation der austretenden Gasblasen leicht erkannt wird. Hahn *a* wird nun wieder geschlossen, die Flamme entfernt und über das Ende der Röhre *a* ein Eudiometer gestülpt, dann der Hahn *b* geöffnet und durch die

Dichlorotetramminkobaltirhodanat. $\left(Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{smallmatrix}\right)(CNS)$.

Versetzt man eine wässerige Lösung von Dichlorotetrammin-bisulfat mit Rhodankalium, so entsteht eine fast quantitative Fällung eines fein krystallinischen, aus mikroskopischen Nadeln von der Farbe des Schweinfurter Grüns bestehenden Niederschlages.

Die Verbindung wurde zweimal dargestellt, die Analyse I bezieht sich auf eine erste Probe, die Analyse II auf eine zweite.

I. 0.1500 g, mit Kalilauge destilliert, ergaben eine 4.53 ccm $^1/_2$Normal-Schwefelsäure neutralisierende Ammoniakmenge $NH_3 = 25.66$ %.

II. 0.0934 g verbrauchten 2.82 ccm $^1/_2$Norm.-Schwefelsäure $NH_3 = 25.66$ %.

I. 0.20 g ergaben 0.2208 g AgCl, entsprechend 27.30 % Cl.

II. 0.150 g ergaben 0.1650 g AgCl, entsprechend 27.20 % Cl.

Das Filtrat ergab 0.1295 g $BaSO_4$, entsprechend 11.85 % S.

Berechnet für		Gefunden:	
$\left(Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{smallmatrix}\right)CNS$:	$\left(Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{smallmatrix}\right)CNS + {}^1/_2\,aq$:	I.	II.
NH_3 = 26.56	25.66	25.66	25.66
Cl = 27.73	26.72	27.30	27.20
S = 12.50	12.06	—	11.85

Die Analysen der beiden Proben stimmen gut überein, der Vergleich mit den theoretisch berechneten Werten ergiebt jedoch, dafs der NH_3-Gehalt einem Salz mit $^1/_2$ Mol. Krystallwasser entsprechen würde, der Chlorgehalt dagegen für diese Formel zu hoch ist. Die Aufklärung dieses Widerspruches mufs später erfolgen.

Dichlorotetramminkobaltiplatinchlorid. $\left(Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{smallmatrix}\right)_2 PtCl_6$.

In der Lösung von Dichlorotetramminbisulfat erzeugt Platinchlorid sofort einen dunkelgrünen, krystallinischen, schwerlöslichen Niederschlag, der mit Wasser und Alkohol gewaschen und getrocknet wurde. Er ist sehr beständig.

Platin wurde als Sulfid, Kobalt als Kobaltsulfat bestimmt. — Es wurden Proben von drei verschiedenen Darstellungen untersucht, dieselben ergaben:

Röhre die zu untersuchende Flüssigkeit eintreten gelassen. Man läfst durch dieselbe noch etwas Wasser nachziehen, um die Lösung vollständig in den Kolben zu bringen. Der Kolbeninhalt wird nun erhitzt und bei genügendem inneren Druck *a* geöffnet. Der successive frei werdende Stickstoff sammelt sich im Eudiometer. Sobald die Stickstoffentwickelung beendet ist, hört man mit dem Erhitzen auf, indem man gleichzeitig Quetschhahn *b* öffnet.

I. 0.0943 g Substanz gaben 0.0230 g Pt = 24.40 %.
II. 0.1434 g „ „ 0.0346 g Pt = 24.14 %.
II. 0.200 g „ „ 0.0772 g $CoSO_4$ = 14.64 % Co.
III. 0.2185 g „ „ 0.0537 g Pt = 24.35 % Pt.

Berechnet für $\left(Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{smallmatrix}\right)_2 PtCl_6$:	Gefunden: I.	II.	III.
Pt = 24.16	24.40	24.14	24.35
Co = 14.69	—	14.64	—

Die Analyse beweist die einfache und normale Zusammensetzung des Salzes. Man erhält anscheinend ein ganz gleich zusammengesetztes Salz in reichlicher Menge, wenn man eine konz. Lösung von Dichlorotetramminchlorid mit Platinchlorid versetzt.

Wir können uns deshalb nur schwer erklären, warum Vortmann auf Zusatz von Platinchlorid zu einer Dichlorotetramminchloridlösung erst nach 24stündigem Stehen eine spärliche Ausscheidung von grünen Nadeln erhielt; auch die anderen Angaben Vortmann's über das Platinchloridsalz stimmen in keiner Weise mit unseren Beobachtungen überein.

Auf Grund dieser eigentümlichen Resultate von Vortmann hegte Jörgensen[1] noch Bedenken, ob die Dichlorotetramminsalze in allen Fällen einsäurig reagieren. Wie oben gezeigt wurde, sind die betreffenden Angaben zu korrigieren.

Dichlorotetramminkobaltiplatochlorid, $\left(Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{smallmatrix}\right)_2 PtCl_4$.

Diese Verbindung entsteht als grüner, pulveriger Niederschlag, wenn man die Lösung des sauren Sulfats mit Kaliumplatochloridlösung versetzt. Man wäscht mit Wasser und Alkohol. — In trockenem Zustande ist die Verbindung im Gegensatz zum Platinchloridsalz nicht längere Zeit beständig; sie zersetzt sich nach und nach zu einem grauweißen Pulver, worauf vielleicht die weniger gut stimmenden Analysenresultate zurückzuführen sind.

Die Analyse wurde folgendermaßen durchgeführt. Das Salz wurde durch Erhitzen mit Königswasser zersetzt, das Chlor und die Salpetersäure wurden durch mehrmaliges Eindampfen mit konz. Salzsäure vertrieben und aus der mit Wasser verdünnten Lösung das Platin durch Schwefelwasserstoff gefällt. Im Filtrat wurde das Kobalt als Kobaltsulfat bestimmt.

[1] *Journ. pr. Chem.* **39**, 15.

I. 0.2028 g Substanz ergaben 0.056 g Pt = 27.61 % Pt.
0.2028 g „ „ 0.0812 g $CoSO_4$ = 15.24 % Co.
II. 0.2456 g „ „ 0.0700 g Pt = 28.50 % Pt.
0.2456 g „ „ 0.099 g $CoSO_4$ = 15.35 % Co.

Berechnet für $\left(Co\frac{(NH_3)_4}{Cl_2}\right)PtCl_4$:	Gefunden: I.	II.
Pt = 26.50	27.61	28.50
Co = 16.12	15.24	15.35

Dichlorotetramminkobaltigoldchlorid, $\left(Co\frac{(NH_3)_4}{Cl_2}\right)(AuCl_4)$.

Durch Fällen der Lösung des Bisulfats mit Kaliumgoldchlorid $(AuCl_4)K$ erhält man in fast quantitativer Ausbeute ein äufserst charakteristisches, leuchtend grün gefärbtes, schön krystallisiertes Chloroaurat, welches in trockenem Zustande vollständig beständig ist.

Die Analyse stimmt auf die oben angegebene Zusammensetzung.

0.222 g Substanz ergaben 0.0816 g Gold = 36.75 %.
0.222 g „ „ 0.0635 g $CoSO_4$ = 10.90 %.

Berechnet für $\left(Co\frac{(NH_3)_4}{Cl_2}\right)(AuCl_4)$:	Gefunden:
Au = 36.68	36.75
Co = 10.98	10.90

Dichlorotetramminkobaltibichromat, $\left(Co\frac{(NH_3)_4}{Cl_2}\right)_2Cr_2O_7$.

Aus der Lösung des sauren Sulfats fällt auf Zusatz von Kaliumbichromat ein gelbgrünes krystallinisches Salz aus. Dasselbe ist schon von VORTMANN gewonnen worden, der in demselben 1 Mol. Wasser annimmt. Aus dem Chromgehalt des nach obiger Methode dargestellten Salzes kann auf den Wassergehalt nicht geschlossen werden, weil derselbe von demjenigen des wasserfreien Salzes zu wenig abweicht.

Zur Bestimmung des Chroms wurden 0.2843 g der Substanz in Salpetersäure gelöst, mit Soda neutralisiert, die Chromsäure mit HCl und Alkohol reduziert und das Chrom ausgefällt.

Erhalten: 0.0597 g Cr_2O_3 = 16.77 % Cr.

Berechnet für $\left(Co\frac{(NH_3)_4}{Cl_2}\right)_2Cr_2O_7$:	Gefunden:
Cr = 16.99	16.77

Dichlorotetramminkobaltichromicyanid, $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\ Cl_2\end{matrix}\right)_3 CrCy_6$.

stellt ein dunkelgrünes, feinkrystallinisches, schwerlösliches Salz dar und wird erhalten durch Fällen der Bisulfatlösung mit Chromicyankalium. Das Salz ist trocken sehr beständig.

0.2018 g mit konz. HNO_3 im Rohr zersetzt; in der Lösung wurde Kobalt als Sulfat bestimmt = 0.117 g $CoSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
Co = 22.07	22.07

Dichlorotetramminkobaltiferricyanid, $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\ Cl_2\end{matrix}\right)_3 (FeCy_6)$.

Grüner feinkrystallinischer Niederschlag, der trocken nur kurze Zeit beständig ist; er zersetzt sich nach und nach zu einem braunen Pulver.

Quecksilberchloridsalze.

Quecksilberchlorid resp. Monokalium- und Dikaliumquecksilberchlorid wirken auf Lösungen von saurem Sulfat verschieden ein, je nach ihrer Konzentration; man erhält Salze, die in ihrer Zusammensetzung wesentlich von einander abweichen, während sie äufserlich kaum von einander zu unterscheiden sind.

Sie bilden alle lebhaft grün gefärbte, krystallinische Niederschläge, die aus konz. Lösungen sofort, aus verdünnten erst nach und nach entstehen.

Folgende Übersicht zeigt, in welcher Weise die Zusammensetzung der Salze variiert.

Mit $HgCl_2$		Mit $K(HgCl_3)$				Mit $K_2.(HgCl_4)$	
Hg	Co	Hg	Co	Cl	NH_3	Hg	Co
In konz. Lösung							
I.							
36.08		43.17	10.12	31.78	10.71	36.00	12.34
		43.16	10.29				
II.							
39.76	10.72	37.72					
In verdünnt. Lösung							
29.39	15.60	27.61	16.65			28.81	16.62
Berechnet für die Formeln		$\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\ Cl_2\end{matrix}\right)(HgCl_3)$				$\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\ Cl_2\end{matrix}\right)_2(HgCl_4)$	
		39.68	11.72	35.22	13.49	27.10	16.00

Bei Anwendung verdünnter Quecksilberchloridlösungen entstehen hiernach Salze, die in ihrer Zusammensetzung nahe übereinstimmen. Der Zusatz von Chlorkalium zur Lösung des Quecksilberchlorids hat, wie es scheint, nur unbedeutenden Einfluſs, man erhält stets ein Salz, welches anscheinend der Reihe $R_2(HgCl_4)$ entspricht, also nach der Formel $\left(Co{(NH_3)_4 \atop Cl_2}\right)_2(HgCl_4)$ zusammengesetzt ist. Aus den konz. Lösungen können dagegen, wie es scheint, keine reinen Salze erhalten werden.

Über die Beziehung eines schwefligsauren Kobaltammoniumsalzes zu den 1.6-Dichlorotetramminsalzen.

VORTMANN und MAGDEBURG[1] beschreiben schwefligsaure Kobaltammoniake, die zu den 1.6-Dichlorotetramminsalzen in naher Beziehung stehen sollen.

Die dort beschriebenen Salze sollen sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe lösen und, mit konz. Salzsäure versetzt, nach mehrstündigem Stehen Praseochlorid geben.

Wir haben die betreffenden Versuche wiederholt. Zur Fällung der oxydierten ammoniakalischen Lösung von Kobaltchlorür und Chlorammonium wurde ein absolut reines Natriumsulfit angewandt. Es entstand nach einiger Zeit ein gelber Niederschlag, welcher abfiltriert, mit Wasser und Alkohol gewaschen und getrocknet wurde. Die erhaltene Verbindung löste sich jedoch in konz. Schwefelsäure unter Entwickelung von schwefliger Säure mit ziegelroter Farbe, welche Lösung mit konz. Salzsäure sofort einen grünen Niederschlag gab. Dieser Niederschlag ist jedoch kein Dichlorotetramminsalz, denn abfiltriert und getrocknet verwandelt sich derselbe an der Luft sehr rasch in ein gelbes wasserlösliches Salz. Aus der gelben Lösung dieses Salzes fällt nach einiger Zeit fast quantitativ ein schön dunkelorangegefärbtes krystallinisches Salz aus, dessen Untersuchung noch aussteht.

Nach diesen Beobachtungen müssen die Angaben von VORTMANN und MAGDEBURG einer eingehenderen Untersuchung unterworfen werden.

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22**, 2633.

Universitätslaboratorium Zürich, Oktober 1896.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Oktober 1896.



Über Sulfoxyarsenate.

Von

R. F. Weinland und O. Rumpf.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Kgl. Universität München.)

Von den durch Ersatz des Sauerstoffs der Arsenate durch Schwefel entstehenden Sulfoxyarsenaten stellten Bouquet und Cloez[1] das erste dar. Sie erhielten beim Durchleiten eines raschen Stromes von Schwefelwasserstoff durch eine kalt gesättigte Lösung von primärem Kaliumarsenat neben viel Arsenpentasulfid primäres Kaliummonosulfoxyarsenat, welche Angabe Mac Cay[2] bestätigte. Die Bildung desselben Salzes beobachtete Nilson[3] bei der Einwirkung von Arsentrisulfid auf eine Lösung von Kaliumkarbonat in der Siedehitze und bei derjenigen von Arsenpentasulfid auf eine solche von Kaliumarsenat (dargestellt durch Sättigen von Arsensäure mit Kaliumkarbonat in der Siedehitze). Die im ersteren Falle neben Arsendisulfid entstehende hellgelbe Masse verwandelte sich unter Alkohol vollständig in kleine Krystalle des Salzes; im letzteren Falle wird gleichzeitig Schwefel abgeschieden.

Ein Natriumsulfoxyarsenat von der Formel $Na_6As_2S_3O_5 . 24H_2O$ erhielt Geuther[4] beim Erhitzen von Arsendisulfid mit Natronlauge im Rohr auf 100°.

Die Natriumsalze mehrerer Sulfoxyarsensäuren wurden von Preis[5] durch Einwirkung von arseniger Säure (1 Mol.) auf Natriummonosulfid (2 Mol.) in wässeriger Lösung dargestellt. Aus dem beim Erkalten des Filtrates entstehenden Krystallbrei isolierte er durch wiederholtes Umkrystallisieren folgende Salze:

[1] *Ann. Chim. Phys.* (1845) **13**, 44.
[2] *Amer. Chem. Journn.* **10**, 463.
[3] *Journ. pr. Chem.* [2] **14**, 24.
[4] *Ann. Chem.* **240**, 223.
[5] *Ann. Chem.* **257**, 178.

Tertiäres monosulfoxyarsensaures Natrium $Na_3AsO_3S.12H_2O$,
Sekundäres monosulfoxyarsensaures Natrium $Na_2HAsO_3S.8H_2O$,
Tertiäres disulfoxyarsensaures Natrium $Na_3AsO_2S_2.10H_2O$ und
Natriumpentasulftetraarsenat $Na_{12}As_4S_5O_{11}.48H_2O$;

aufserdem findet sich tertiäres Natriumarsenat unter den Reaktionsprodukten. Bei der Einwirkung von 1 Molekül arseniger Säure auf 1 Molekül Natriumsulfhydrat entstehen dagegen unter Abscheidung von Arsendisulfid sekundäres Natriummonosulfoxyarsenat und sekundäres Natriumarsenat, sowie ein schon von NILSON beschriebenes, rotes, hexagonal-krystallisierendes Salz, welchem PREIS die Formel $Na_8As_{10}S_{24}O_7.30H_2O$ verleiht. PREIS fand ferner, dafs sich das Natriumdisulfoxyarsenat auch beim Kochen von Natriumsulfarsenat mit Natronlauge bildet. — Durch Auflösen von Arsenpentasulfid in Ammoniak, Ansäuern der Lösung mit einer Mineralsäure (zur Zersetzung gleichzeitig gebildeten Sulfarsenates) und Filtrieren, erhielt MAC CAY[1] eine Flüssigkeit, welche die Reaktionen der Monosulfoxyarsensäure zeigte. Die Bildung dieser Säure bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schwach salzsaure Arsensäurelösungen hatte er bereits früher[2] nachgewiesen und die Entstehung von arseniger Säure bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäurelösungen ihrer Zersetzung mit Säuren nach:

$$2H_3AsO_3S = As_2O_3 + 3H_2O + 2S$$

zugeschrieben, welche Annahme durch neuere Untersuchungen von BRAUNER[3] gestützt wird.

Einige Selenoxyarsenate wurden von CLEVER und MUTHMANN,[4] sowie von SZARVASY[5] durch Auflösen von Arsenpentaselenid in Kalium-, bezw. Natriumhydroxydlösung dargestellt. —

Alle diese Bildungsweisen sind mit Ausnahme derjenigen von primärem Kaliummonosulfoxyarsenat nach BOUQUET und CLOEZ und der von Natriumdisulfoxyarsenat aus Natriumsulfarsenat nach PREIS auf mehr oder weniger undurchsichtige Reaktionen gegründet, auch sind die Salze auf diesen Wegen nicht leicht zugänglich; es wurde daher versucht, einfachere Reaktionen zur Gewinnung der Sulfoxyarsenate aufzufinden.

---

[1] *Chem. Ztg.* **15**, 476.
[2] *Amer. Chem. Journ.* **10**, 459.
[3] *Chem. Soc. Journ.* (1895) **67**, 527.
[4] *Diese Zeitschr.* (1895) **10**, 117.
[5] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1895) **28**, 2654.

Methoden der Analyse.

Das Arsen wurde fast durchgängig nach Oxydation der Substanz mit rauchender Salpetersäure und deren Vertreibung nach dem NEHER'schen[1] Verfahren als Arsenpentasulfid bestimmt.

Zur Bestimmung des Schwefels wurde die Substanz entweder ebenfalls mit rauchender Salpetersäure oxydiert, oder häufiger mit Brom in alkalischer Lösung. In diesem Falle verläuft die Oxydation am glattesten in ziemlich konzentrierter, stark alkalischer Lösung und in der Kälte (event. unter Eiskühlung). Dabei werden Salze mit wenig Schwefel leichter oxydiert, schwefelreichere etwas schwieriger. Die durch überschüssiges Brom gelbgefärbte Lösung wurde dann mit starker Salzsäure übersättigt und auf dem Wasserbad bis fast zur Trockene verdampft; um Verspritzen zu vermeiden, hielt man im Anfange des Verdampfens das Becherglas mit einem durchbohrten Uhrglase bedeckt. Der Verdampfungsrückstand wurde mit Wasser aufgenommen, mit Baryumchlorid in der gewöhnlichen Weise gefällt und das Baryumsulfat auf dem Goochtiegel abgesaugt.

Die Alkalien wurden meist als Sulfate, seltener als Chloride gewogen.

Das Wasser wurde durch Trocknen der Substanz im Luftbade bis zur Gewichtskonstanz aus dem Verlust bestimmt.

I. Monosulfoxyarsenate.

A. Tertiäre Salze.

Es gelang das tertiäre Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz durch direkte Anlagerung von Schwefel an die tertiären Arsenite darzustellen[2] und es sei hier gleich hinzugefügt, dafs sich Selen ebenso leicht an Orthoarsenite addiert unter Bildung von Monoselenoxyarsenaten und dafs auch bei den Versuchen mit Tellur

[1] *Zeitschr. analyt. Chem.* (1893) **32**, 45.

[2] Diese Bildungsweise veröffentlichten wir als vorläufige Mitteilung im Heft 6 (April) der *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1896) **29**, 1008. In der *Chemiker-Zeitung* No. 75 (16. September) teilte alsdann Herr LE ROY MAC CAY mit, dafs es ihm gleichfalls gelungen sei, das tertiäre Natriummonosulfoxyarsenat darzustellen. Er erhielt es durch Auflösen einer Schmelze von arseniger Säure mit überschüssigem Schwefel in kalter Natronlauge. Diese Methode ist, wie ersichtlich, von der von uns angegebenen im Prinzip nicht verschieden. Versuche über die Fähigkeit des Arsentrioxyds, Schwefel zu addieren, hatten auch wir angestellt, sie aber für die vorliegende Veröffentlichung vorbehalten; ihre Beschreibung siehe weiter unten.

Anzeichen für die Bildung von Monotelluroxyarsenat auf diesem Wege gefunden wurden, dafs es aber nicht möglich war, ein solches Salz zu isolieren.

Tertiäres Natriummonosulfoxyarsenat, $Na_3AsO_3S.12H_2O$.

Dieses Salz wurde, wie oben angegeben, zuerst von Preis in Form farbloser, säulenförmiger Kryställchen erhalten, deren ungünstige Beschaffenheit eine krystallographische Untersuchung nicht ermöglichte. Auf die angedeutete Weise gewinnt man es leicht in schönen mefsbaren Krystallen. Zur Darstellung kocht man eine mäfsig konzentrierte Natriumorthoarsenitlösung (aus arseniger Säure und kohlensäurefreier, titrierter Natronlauge bereitet) mit der berechneten Menge präzipitierten, mit Wasser angeriebenen Schwefels solange, bis kein Schwefel mehr in Lösung geht. Die Flüssigkeit bleibt dabei farblos, höchstens wird sie schwach gelblich. Nach dem Abfiltrieren von der geringen Menge ungelösten Schwefels schiefst das Salz beim Erkalten in grofsen, bis 5 cm langen, meist radial gruppierten, vierseitigen Säulen mit schrägen Endflächen an. Bei rascher Krystallisation schliefsen die Krystalle bisweilen Mutterlauge ein und erscheinen dadurch schwach milchig trübe. Fast immer zeigen sie infolge rascheren Wachstums an den Kanten von den Endflächen gegen die Mitte zugehende trichterförmige Vertiefungen. Vollkommen ausgebildete, wasserhelle Krystalle erhält man bei langsamer Verdunstung der Lösung bei gleichmäfsiger Temperatur. Herr Prof. Dr. Groth hatte die Güte, die Krystalle messen zu lassen; er berichtet über die von Herrn Dr. C. Viola erhaltenen Resultate:

Krystallsystem: rhombisch.

$a:b:c = 0.9199:1:0.6602$.

Kombinationen des Prisma $\{110\}\infty P$ mit $\{010\}\infty \breve{P}\infty$ und einzelnen schmalen Flächen von $\{210\}\infty \bar{P}_2$; am Ende $\{111\}P$ und $\{101\}\bar{P}\infty$, ersteres meist in bisphenoidischer Entwickelung.

		Beobachtet:	Berechnet:
$\{110\}:\{1\bar{1}0\}$	=	*85° 13′	—
$\{111\}:\{1\bar{1}1\}$	=	*88° 34′	—
$\{101\}:\{\bar{1}01\}$	=	71° 47′	71° 20′

Spaltbarkeit nach {010} unvollkommen. Ebene der optischen Axen {010}.

Das Salz zeigte die von PREIS angegebene Zusammensetzung.

Analysen:

I. 1) 0.1357 g Substanz lieferten 0.0702 g $BaSO_4 = 7.10$ % S.
2) 0.7042 g Substanz verloren bei 105° 0.3601 g = 48.86 % H_2O.
3) 0.9967 g Substanz lieferten 0.3507 g $As_2S_5 = 17.03$ % As.
4) Die gleiche Substanz lieferte 0.3936 g NaCl = 15.52 % Na.
II. 0.5518 g Substanz ergaben 0.2968 g $BaSO_4 = 7.38$ % S.

	Berechnet für $Na_3AsO_3S.12H_2O$:	Gefunden: I.	II.
Na	15.70	15.52	— %
As	17.05	17.03	— %
S	7.28	7.10	7.38 %
O	10.90	11.49 % (aus der Differenz)	
H_2O	49.07	48.86	— %
	100.00 %		

Das Natriummonosulfoxyarsenat war zunächst durch Anlagerung von in Natriumsulfhydrat gelöstem Schwefel an das tertiäre Arsenit dargestellt worden. Es wurden dabei der Gleichung

$$3Na_3AsO_3 + Na_2S_4 = 3Na_3AsO_3S + Na_2S$$

entsprechende Mengen angewandt und die Polysulfidlösung mit der Natriumarsenitlösung gekocht. Das Filtrat — es hatte sich etwas Arsen abgeschieden — lieferte beim Erkalten ein Gewirr von langen, glänzenden, spitzigen Nadeln, unter denen sich einzelne weifse, warzige Aggregate befanden. Das durch Umkrystallisieren gereinigte prismatische Salz erwies sich als Natriummonosulfoxyarsenat; es bildete farblose, dünne, spitze, seidenglänzende Nadeln, welche nach unten in mehr derbe, prismatische Krystalle übergingen. Die warzigen Aggregate, welche auch beim Umkrystallisieren des prismatischen Salzes am Rande der Schale und teilweise zwischen den Nadeln auftraten, stellten ein Gemisch von Monosulfoxyarsenat und Disulfoxyarsenat dar, in welche Salze dieses, durch Versetzen der erwärmten wässerigen Lösung mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung, getrennt werden konnte; auch zeigen die aus einer Lösung der beiden Salze sich ausscheidenden prismatischen Kryställchen jene warzige Anordnung.

Analysen des nadeligen Monosulfoxyarsenats:

I. 0.1142 g Substanz lieferten 0.0596 g $BaSO_4$ = 7.16 % S.
II. 0.2330 g „ „ 0.1266 g $BaSO_4$ = 7.46 % S.

Berechnet für $Na_3AsO_3S.12H_2O$:	Gefunden: I.	II.
S 7.28	7.16	7.46 %

Werden der Gleichung

$$Na_3AsO_3 + Na_2S_2 = Na_3AsO_3S + Na_2S$$

entsprechende Mengen genommen, so entsteht vorwiegend Disulfoxyarsenat neben wenig Monosulfoxyarsenat und Natriumsulfarsenat. Die Gegenwart von viel Natriummonosulfid hat somit die Bildung schwefelreicherer Sulfoxyarsenate zur Folge. Diese Salzgemische zeigen häufig eine dem GEUTHER'schen Natriumtrisulfoxydiarsenat und dem PREIS'schen Natriumpentasulfoxytetraarsenat ähnliche Zusammensetzung, doch liefsen sie sich stets auf die beschriebene Weise — wiederholte fraktionierte Fällung mit Alkohol — trennen.

Die Bildungsweise von Natriummonosulfoxyarsenat aus Natriumarsenit und Schwefel, sowie der allmähliche Zerfall der freien Monosulfoxyarsensäure in arsenige Säure und Schwefel hat grofse Ähnlichkeit mit der Bildung des Natriumthiosulfates aus Natriumsulfit und Schwefel und dem Zerfall der Thioschwefelsäure in schweflige Säure und Schwefel. Eine Analogie beider Bildungsweisen wäre aber nur in dem Falle einer dem Natriumsulfit

$S\begin{matrix}=O\\=O\\-ONa\\-Na\end{matrix}$ analogen Konstitution des Natriumarsenits $As\begin{matrix}=O\\-ONa\\-ONa\\-Na\end{matrix}$

anzunehmen, für welche letztere aber bis jetzt keinerlei Wahrscheinlichkeit besteht. Thatsächlich blieb auch ein unter letzterer Annahme angestellter Versuch einer Monosulfoxyarsenatdarstellung aus Natriumarsenit und Natriummonosulfid unter Einwirkung von Jod entsprechend der SPRING'schen Thiosulfatsynthese nach der Gleichung

$$As\begin{matrix}=O\\-ONa\\-ONa\\-Na\end{matrix} + 2J = As\begin{matrix}=O\\-ONa\\-ONa\\-SNa\end{matrix} + 2NaJ$$
$$+ NaSNa$$

erfolglos. Da sonach die Zusammensetzung

$$As\begin{matrix}=O\\-ONa\\-ONa\\-SNa\end{matrix}$$

wenig Wahrscheinlichkeit besitzt, so mufs man wohl annehmen, dafs im Molekül der Monosulfoxyarsensäure drei Hydroxylgruppen neben einem durch doppelte Bindung mit dem Arsen verbundenen Schwefelatom vorhanden sind. Eine indirekte Stütze findet diese Annahme darin, dafs es trotz verschiedenartiger Versuchsbedingungen nicht gelang, einen dem Natriumtetrathionat ähnlichen Körper aus Natriummonosulfoxyarsenat mit Jod darzustellen nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}(NaO)_2OAsSNa \\ (NaO)_2OAsSNa\end{matrix} + 2J = \begin{matrix}(NaO)_2OAs-S \\ | \\ (NaO)_2OAs-S\end{matrix} + 2NaJ;$$

es wurden vielmehr immer neben viel freiem Schwefel tertiäres und sekundäres Natriumarsenat erhalten.

Die Angaben von Preis über das Verhalten des Salzes konnten durchweg bestätigt werden, nur ist die beim Kochen der Lösung mit Säuren entstehende Trübung (Schwefel) bei Anwendung von reinem Salz rein weifs und nicht lichtgelb, wie Preis angiebt; ist sie gelblich, so enthält das Salz meist Disulfoxyarsenat. Aufserdem wurden darüber noch folgende Beobachtungen gemacht. An der Luft verwittert es allmählich. Eine wässerige Lösung des Salzes kann ohne Zersetzung beliebig lange gekocht werden. Erhitzt man sie jedoch im geschlossenen Rohr auf 150°, so lagert sich das Sulfoxyarsenat in die stabileren Endglieder Natriumarsenat und Natriumsulfarsenat um:

$$4Na_3AsO_3S = 3Na_3AsO_4 + Na_3AsS_4.$$

Gegen Natriumhydroxyd ist das Natriummonosulfoxyarsenat äufserst beständig. Es gelingt nicht durch blofses Kochen mit starker Natronlauge den Schwefel der Verbindung gegen Sauerstoff auszutauschen. Die Flüssigkeit färbt sich zwar in der Hitze schwach gelb, doch krystallisiert beim Erkalten die ganze Menge des Salzes unverändert wieder aus, und die Mutterlauge giebt nur eine äufserst schwache Violettfärbung mit Nitroprussidnatrium. Wird die Monosulfoxyarsenatlösung mit einem grofsen Überschufs von Natriumhydroxyd zuerst auf dem Wasserbade, dann auf freier Flamme unter fortwährendem Umrühren bis fast zur Trockene eingedampft, so läfst sich der im Exsiccator erstarrten Masse mit Alkohol Natriumsulfid entziehen (die alkoholische Lösung färbt sich mit Nitroprussidnatrium violett) und der Rückstand liefert bei der Umkrystallisation wenig tertiäres Natriumarsenat neben sehr viel unverändertem Monosulfoxyarsenat. Ebenso beständig ist das Salz gegen Natriumsulfhydrat und Natriummonosulfid, durch welche es auch in der Kochhitze

nicht im mindesten verändert wird. Natriumdisulfid wirkt dagegen beim Kochen energisch ein unter Bildung von Natriumdisulfoxyarsenat und Natriumsulfarsenat (siehe unter Natriumdisulfoxyarsenat). Schwefel löst sich in der Siedehitze in einer konz. Monosulfoxyarsenatlösung in geringer Menge auf, scheidet sich aber beim Erkalten vollständig wieder ab. Nitroprussidnatrium ruft weder in konzentrierten noch in verdünnten Lösungen des Salzes Violettfärbung hervor. — Die Einwirkung schwacher Säuren siehe unter „primäre Monosulfoxyarsenate“.

Tertiäres Natriummonoselenoxyarsenat, $Na_3AsO_3Se.12H_2O$.

Dieses Salz wurde (wie oben angegeben) von SZARVASY neben Natriumselenarsenat bei der Auflösung von Arsenpentaselenid in Natronlauge erhalten. Er teilt mit, dafs die grofse Unbeständigkeit des prismatischen, bezw. nadelförmigen Salzes seine krystallographische Untersuchung unmöglich gemacht habe. Auf eine dem Schwefelsalz entsprechende Weise läfst es sich leicht in grofsen, mefsbaren Krystallen darstellen.

Wird amorphes Selen in berechneter Menge mit einer mäfsig konzentrierten, kalten Lösung von tertiärem Natriumarsenit angerieben und das Gemisch allmählich erwärmt und schliefslich zum Kochen erhitzt, so löst sich fast alles zu einer farblosen oder nur schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit, aus der nach dem Filtrieren grofse farblose Krystalle des Salzes von genau demselben Aussehen, wie es das Schwefelsalz zeigt, anschiefsen. Vollkommen ausgebildete, wasserhelle Krystalle können auch hier auf die beim Schwefelsalz beschriebene Weise erhalten werden. Über die Krystallform des Salzes teilt Herr Prof. Dr. GROTH folgendes gütigst mit: Nach der Untersuchung des Herrn Dr. C. VIOLA, welche ausführlicher in der „Zeitschrift für Krystallographie“ erscheinen wird, ist das Salz vollkommen isomorph mit der entsprechenden Schwefelverbindung.

$$a:b:c = 0.9284:1:0.6409$$

zeigt die gleiche Kombination, wie oben S. 45 angegeben; ebenso ist die Spaltbarkeit und die Ebene der optischen Axen dieselbe.

	Beobachtet:	Berechnet:
$\{110\}:\{1\bar{1}0\}$	= *85° 45′	—
$\{111\}:\{1\bar{1}1\}$	= *86° 34.5′	—
$\{101\}:\{\bar{1}01\}$	= 71° 22′	69° 14′

Das Salz zeigte die von SZARVASY angegebene Zusammensetzung:

Analytische Resultate:

1) 0.7339 g Substanz gelöst und mit HCl versetzt lieferten 0.1206 g Se = 16.43 % Se.

2) Dieselbe Substanz lieferte im Filtrate vom Se 0.1834 g As_2S_3 = 15.23 % As.

Berechnet für $Na_3AsO_3Se.12H_2O$:		Gefunden:
As	15.41	15.23 %
Se	16.22	16.43 %

Die von SZARVASY betonte, vermutlich auf geringe Verunreinigungen zurückzuführende grofse Zersetzlichkeit an der Luft und in wässeriger Lösung konnte nicht beobachtet werden. Von der Mutterlauge sorgfältig gereinigt, halten sich die Krystalle an der Luft einige Zeit unverändert und bedecken sich dann allmählich mit einer roten Schicht von Selen; den direkten Sonnenstrahlen ausgesetzt, werden sie verhältnismäfsig rasch unter Selenabscheidung vollständig zersetzt. Unter flüssigem Paraffin halten sie sich lange klar. In wässeriger Lösung zerfällt das Salz bei gewöhnlicher Temperatur bei längerem Stehen langsam, beim Erhitzen rascher, doch nicht vollständig in Selen und arsenige Säure. Augenblicklich und vollkommen erfolgt diese Spaltung bei Zusatz von Salzsäure zur schwach erwärmten wässerigen Lösung.

Erhitzt man mit schwefliger Säure gefälltes Tellur mit einer konzentrierten Natriumorthoarsenitlösung im Wasserbade, so löst sich nur ein kleiner Teil der berechneten Menge davon mit gelblicher Farbe auf. Aus dem Filtrat krystallisiert im Vakuum über Schwefelsäure zuerst reines Natriumarsenit[1] und aus dem bei weiterem Verdampfen der gelben Mutterlauge (aus welcher bei Zusatz von Wasser sogleich schwarzes Tellur sich ausscheidet) entstehenden Krystallbrei gelang es nicht, ein einheitliches Salz zu isolieren. Kocht man dagegen das Tellur in einer sehr konzentrierten Natriumarsenitlösung,

[1] In der Litteratur (*Gmelin-Kraut* [II] 2, 642) findet sich nur eine Angabe PASTEUR's über krystallisiertes Natriumarsenit. Die anderen Autoren beschreiben lediglich pulverförmige oder syrupartige Salze. Als zu einer konz. mit etwas Natriumhydroxyd versetzten Natriumorthoarsenitlösung einige obiger Kryställchen gebracht wurden, schied sich nach längerem Stehen im Vakuumexsiccator ein gut krystallisiertes Salz aus. Auffallenderweise zeigten die farblosen, dicke Platten bildenden und einheitlich aussehenden, sehr hygroskopi-

so löst sich mehr davon, aber die Flüssigkeit wird dabei dunkelrot, ein Beweis, daſs das Tellur auch von dem infolge hydrolytischer Spaltung des Orthoarsenites vorhandenen Natriumhydroxyd, worin es sich bekanntlich beim Erhitzen mit roter Farbe zu Tellurit und Tellurid löst, aufgenommen wurde. Das Filtrat erstarrte im Vakuumexsiccator zu einer dickflüssigen, krystallinischen Masse, aus welcher sich durch Aufstreichen auf Thon ein gelbliches, kleinprismatisches Salz gewinnen lieſs. Dieses wurde von Wasser sogleich unter Abscheidung von Tellur zersetzt und konnte daher leider nicht umkrystallisiert werden. Seine Analyse ergab, daſs es keine einfache Zusammensetzung besaſs, es war vermutlich ein Gemenge.

Tertiäres Kaliummonosufoxyarsenat.
$K_3AsO_3S.2H_2O$.

Wird Kaliumorthoarsenitlösung auf die beim Natriumsalz beschriebene Weise mit der berechneten Menge präzipitierten Schwefels gekocht und das Filtrat stark eingedampft, so erstarrt die Flüssigkeit nach mehrtägigem (oft auch erst nach mehrwöchentlichem) Stehen im Vakuum über Schwefelsäure zu einer äuſserst hygroskopischen, krystallinischen Masse von tertiärem Kaliummonosulfoxyarsenat, das aber mit Kaliumarsenat und Kaliumsulfarsenat verunreinigt ist und davon durch wiederholtes Umkrystallisieren nicht vollständig befreit werden kann. Zur Darstellung des reinen Salzes löst man das primäre Kaliummonosulfoxyarsenat, dessen Bereitung in reinem Zustande aus obigem Rohprodukt auf weiter unten zu schildernde Art leicht gelingt, in einer die berechnete um die Hälfte übersteigenden Menge konzentrierter, kohlensäurefreier Kalilauge. Dabei wird eine geringe Menge Schwefel abgeschieden. Aus dieser Lösung scheiden sich über Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd nach mehreren Wochen farblose, prismatische, bei einem Durchmesser von 3—4 mm bis 2 cm lange, sehr hygroskopische Krystalle von tertiärem Kaliummonosulfoxyarsenat aus. Einmal wurden aus einer Mutterlauge

schen Krystalle eine zwischen einem tertiären und sekundären Arsenit liegende Zusammensetzung; gefunden bei zwei Proben verschiedener Darstellung:

As	24.38	24.16 %
Na	20.09	19.80 %

daher

I. As : Na = 1.00 : 2.69 %

II. As : Na = 1.00 : 2.67 %

Eine nähere Untersuchung des Gegenstandes lag auſserhalb des Rahmens der Arbeit.

nach längerem Stehen über Schwefelsäure und Ätzkali vollkommen ausgebildete, sechsseitig-prismatische, pyramidenförmig begrenzte Krystalle von etwa 1 cm Länge und 5 mm Durchmesser erhalten, deren hygroskopische Beschaffenheit keine krystallographische Untersuchung gestattete. Das Verhalten des Salzes gegen Reagentien ist dasselbe, wie dasjenige des Natriumsalzes.

Analyse:

I. 0.5864 g Substanz lieferten 0.4387 g $BaSO_4$ = 10.27 % S.
II. 1) 0.3311 g Substanz lieferten 0.1633 g As_2S_5 = 23.87 % As.
2) Die gleiche Substanz ergab 0.2812 g K_2SO_4 = 38.05 % K.
III. 0.5588 g Substanz ergaben bei 150° 0.0672 g Verlust = 12.02 % H_2O.

Berechnet für $K_3AsO_3S.2H_2O$:		Gefunden:
S	10.38	10.27 %
As	24.35	23.87 %
K	38.00	38.05 %
H_2O	11.69	12.02 %
O	15.50	15.79 % (aus der Differenz).
	100.00 %	

Tertiäres Ammoniummonosulfoxyarsenat, $(NH_4)_3AsO_3S.3H_2O$.

Mac Cay hatte, wie oben angegeben, beim Auflösen von Arsenpentasulfid in Ammoniak eine Lösung erhalten, welche die Reaktionen der Monosulfoxyarsensäure zeigte.

Es gelingt Schwefel ebenso wie an Kalium- und Natriumarsenit, so auch an Ammoniumarsenit direkt anzulagern; allerdings verläuft die Reaktion nicht so glatt wie bei jenen. Man löst feingepulverte arsenige Säure in der für Ammoniumorthoarsenit berechneten Menge starker Ammoniakflüssigkeit in einer Druckflasche im siedenden Wasserbade auf. Nach dem Erkalten, wobei ein Teil des Ammoniumarsenites in derben, radial gruppierten Nadeln auskrystallisiert, fügt man die erforderliche Menge präzipitierten Schwefels hinzu, verteilt diesen durch kräftiges Schütteln und bringt ihn durch erneutes Erhitzen der Flüssigkeit in der Druckflasche im Wasserbade in Lösung. Die Lösung erscheint durch eine feinverteilte Substanz schwach rotgefärbt und setzt beim Erkalten Krusten glänzender Blättchen von tertiärem Ammoniumarsenat ab.

Die abgegossene Flüssigkeit enthält Ammoniumarsenat, Ammoniummonosulfoxyarsenat und Ammoniumsulfarsenat; offenbar geht das zunächst gebildete Ammoniummonosulfoxyarsenat bei dem hohen in der Flasche herrschenden Druck teilweise in die beständigeren Endglieder, Arsenat und Sulfarsenat über. Durch fraktionierte Fällung mit alkoholischem Ammoniak kann das Monosulfoxyarsenat, wenn auch nur schwer vollständig, von den es begleitenden Salzen getrennt werden. Eine geringe Menge reinen Salzes wurde einmal dadurch erhalten, dafs die Flüssigkeit, nachdem Alkohol keine Fällung mehr hervorrief, unter starker Abkühlung mit Ammoniakgas gesättigt wurde. Es schied sich dann in Form kleiner, flimmernder Blättchen aus, die auf Thon ein weifses krystallinisches Pulver von schwachem Seidenglanz darstellten. Ein Versuch, den Schwefel in Ammoniumsulfid gelöst bei niederer Temperatur an das Arsenit anzulagern und dadurch die Zersetzung des Sulfoxyarsenates zu vermindern, führte nicht zum Ziel, da beim Zusammenbringen der Ammoniumpolysulfidlösung mit derjenigen des Ammoniumarsenites der Schwefel ausgeschieden wurde. Das Salz löst sich leicht in Wasser; die Lösung bleibt beim Kochen anfangs klar, trübt sich aber allmählich unter Schwefelabscheidung infolge der Zersetzung von durch Ammoniakverlust gebildetem primärem Salz (siehe hierüber unter „sekundäre und primäre Salze"). Beim Liegen an der Luft verliert er einen Teil seines Ammoniaks und geht ziemlich rasch in ein glanzloses, körnig-krystallinisches Pulver von saurer Reaktion über; dieses löst sich unter Zersetzung in Wasser. Da das tertiäre Ammoniumarsenat beim Liegen an der Luft sich in primäres verwandelt und da auch das primäre Kaliummonosulfoxyarsenat sich nur unter teilweiser Zersetzung in Wasser löst, ist es sehr wahrscheinlich, dafs das fragliche Pulver primäres Ammoniummonosulfoxyarsenat darstellt. Wegen Mangels an Material konnte leider keine Analyse gemacht werden.

Das tertiäre Ammoniummonosulfoxyarsenat enthält wie das tertiäre Ammoniumarsenat 3 Moleküle Krystallwasser.

Analyse:

1) 0.1967 g Substanz lieferten 0.1725 g $BaSO_4$ = 12.04 % S.

2) 0.2990 g Substanz, mit Kalilauge destilliert, verbrauchten zur Neutralisation des Destillates 32.6 ccm $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4 = 19.66 % NH_4.

3) Die gleiche Substanz lieferte 0.1189 g As_2S_5 = 29.23 % As.

Berechnet für $(NH_4)_3AsO_3S.3H_2O$:		Gefunden:
S	12.17	12.04 %
As	28.52	29.23 %
NH_4	20.57	19.66 %
H_2O	20.52	— %
O	18.22	— %
	100.00 %	

Baryumsalze, bezw. Baryum-Natriumsalze der Monosulfoxyarsensäure.

Preis teilt in der angeführten Abhandlung mit, daſs durch Versetzen einer Monosulfoxyarsenatlösung mit Baryumchlorid ein amorpher, rasch krystallinisch werdender Niederschlag entstehe. Bei dem Versuch, das Baryummonoselenarsenat auf diese Weise darzustellen, zeigte es sich, daſs der Niederschlag eine namhafte Menge Natrium enthielt. In Verfolgung dieser Erscheinung wurde gefunden, daſs es bei der Monosulfoxyarsensäure von der Menge des zur Lösung des Natriummonosulfoxyarsenates zugesetzten Baryumchlorids abhängig ist, ob man das ausschlieſslich Baryum enthaltende Sulfoxyarsenat oder das Salz $BaNaAsO_3S$ erhält, daſs aber bei der Monoselenoxyarsensäure immer das Baryumnatriumsalz entsteht, gleichviel ob das Natriummonoselenoxyarsenat oder Baryumchlorid im Überschuſs ist.

a) Tertiäres Baryummonosulfoxyarsenat, $Ba_3(AsO_3S)_2.6H_2O$.[1]

Man versetzt eine mäſsig verdünnte, erwärmte Lösung von tertiärem Natriummonosulfoxyarsenat mit überschüssigem Baryumchlorid und läſst den entstehenden amorphen Niederschlag etwa 12 Stunden mit der Füllungsflüssigkeit in Berührung; dabei wird er schön krystallinisch.

Das lufttrockene Salz besitzt 6 Moleküle Krystallwasser.

Analyse:

I. 1) 0.1875 g Substanz lieferten 0.0705 g As_2S_5 = 18.20 % As.

2) 0.2156 g Substanz lieferten nach Zusatz von H_2SO_4 0.1802 g $BaSO_4$ = 49.14 % Ba.

3) 0.1092 g Substanz ergaben bei 105° 0.0164 g Verlust = 13.55 % H_2O.

II. 0.1875 g Substanz ergaben 0.1574 g $BaSO_4$ = 49.30 % Ba.

[1] Mac Cay teilt in der oben S. 44 angeführten Veröffentlichung mit, daſs er dieses und das entsprechende Strontiumsalz durch Eintröpfeln einer Lösung

Berechnet für $Ba_3(AsO_3S)_2.6H_2O$:	Gefunden: I.	II.
As 18.09	18.20	— %
Ba 49.45	49.14	49.3 %
H_2O 13.03	13.55	— %

b) Baryumnatriummonosulfoxyarsenat, $BaNaAsO_3S.9H_2O$.[1]

Man versetzt eine heifse, sehr verdünnte Lösung von natriumkarbonatfreiem Natriummonosulfoxyarsenat in ausgekochtem Wasser solange mit einer verdünnten Baryumchloridlösung, als der momentan entstehende Niederschlag eben noch verschwindet und läfst langsam erkalten; im Verlauf von 24 Stunden scheiden sich kleine farblose Kryställchen aus, die unter dem Mikroskop teils würfelähnlich, teils in Form hohler, vierseitiger Pyramiden mit treppenförmigen Wänden (ähnlich dem Natriumchlorid) erscheinen. Das Salz entspricht nach Bildung, Zusammensetzung und Form genau dem von A. Joly[2] gefundenen Baryumnatriumarsenat.

Analyse:

1) 0.1782 g Substanz ergaben 0.0869 g $BaSO_4$ = 6.69 % S.

2) 0.2495 g „ „ 0.1204 g $BaSO_4$ = 28.38 % Ba.

3) Aus derselben Substanz, mit SO_2 reduziert, wurden erhalten 0.0662 g As_2S_3 = 16.19 % As.

4) 0.2006 g Substanz ergaben 0.0291 g Na_2SO_4 = 4.70 % Na.

5) 0.2287 g „ „ 0.0771 g Verlust = 33.71 % H_2O.

Berechnet für $BaNaAsO_3S.9H_2O$:		Gefunden:
S	6.71	6.69 %
Ba	28.72	28.38 %
As	15.72	16.19 %
Na	4.82	4.70 %
H_2O	33.96	33.71 %
O	10.07	10.33 % (aus d. Differenz).
	100.00 %	

von primärem Kaliummonosulfoxyarsenat in Barytwasser bezw. Strontianwasser erhalten habe.

[1] Mac Cay erwähnt in der oben S. 44 angeführten Mitteilung, dafs er die Bildung dieses Salzes und des entsprechenden vom Strontium beim Versetzen einer Lösung von tertiärem Natriummonosulfoarsenat mit den Hydroxyden, bezw. damit versetzten Chloriden von Baryum und Strontium beobachtet habe; er schreibt ihnen einen Wassergehalt von 8.5 Mol. zu.

[2] *Compt. rend.* (1887) **104**, 1702.

Es folgt aus diesen Zahlen das Verhältnis

$S : Ba : As : Na : H_2O = 1.02 : 1.01 : 1.06 : 1.00 : 9.17.$

c) Baryumnatriummonoselenoxyarsenat. $BaNaAsO_3Se.9H_2O$.

Arbeitet man wie beim Baryumnatriummonosulfoxyarsenat angegeben, so erhält man ein mit diesem in Form und Zusammensetzung übereinstimmendes Selenoxyarsenat. Bei Anwendung eines Überschusses fällt jedoch nicht, wie man erwarten sollte, tertiäres Baryummonoselenoxyarsenat aus, sondern gleichfalls Baryumnatriummonoselenoxyarsenat mit demselben Gehalt an Krystallwasser aber in anderer Form. Es bildet vierseitige, prismatische Krystalle mit steiler pyramidaler Begrenzung.

Analyse
des bei Überschufs von Na_3AsO_3Se gefällten Salzes:

1) 0.3262 g Substanz, mit verdünnter HCl erwärmt, schieden 0.0497 g Se ab = 15.23 % Se.

2) Die gleiche Substanz lieferte 0.1438 g $BaSO_4$ = 25.90 % Ba.

3) „ „ „ „ 0.0729 g As_2S_3 = 13.61 % As.

4) 0.3794 g Substanz lieferte 0.0525 g Na_2SO_4 = 4.48 % Na.

Berechnet für $BaNaAsO_3Se.9H_2O$:		Gefunden:
Se	15.07	15.23 %
Ba	26.14	25.90 %
As	14.31	13.61 %
Na	4.39	4.48 %
H_2O	30.92	— %
O	9.17	— %
	100.00 %	

Es ergiebt sich das Verhältnis:

$As : Se : Ba : Na = 1.00 : 1.06 : 1.04 : 1.07.$

Analyse
des bei Überschufs von $BaCl_2$ entstandenen Salzes:

1) 0.2466 g Substanz lieferten, mit verdünnter HCl erwärmt, 0.0390 g Se = 15.81 % Se.

2) Die gleiche Substanz ergab 0.1085 g $BaSO_4$ = 25.87 % Ba.

3) 0.3107 g Substanz lieferten 0.0706 g As_2S_3 = 13.85 % As.

Berechnet für $BaNaAsO_3Se.9H_2O$:		Gefunden:
Se	15.07	15.81 %
Ba	26.14	25.87 %
As	14.31	13.85 %

B. Sekundäre und primäre Salze.

Von diesen sind das primäre Kaliumsalz durch die Untersuchungen von BOUQUET und CLOEZ, NILSON und MAC CAY, das sekundäre Natriumsalz durch diejenigen von PREIS (siehe oben) bekannt geworden.

Es wurde zunächst festgestellt, daſs sekundäres Natrium- (bezw. Kalium-)monosulfoxyarsenat sich nicht durch Anlagerung von Schwefel an die sekundären Arsenite auf die gewöhnliche Weise darstellen läſst. Kocht man z. B. eine Lösung von sekundärem Natriumarsenit mit der berechneten Menge Schwefels, so löst sich dieser zwar groſsenteils auf, aber aus der beim Erstarren des Filtrates entstehenden, durch Sulfarsenit rotgefärbten Krystallmasse wird beim Umkrystallisieren im wesentlichen sekundäres Natriumarsenat, aber kein Sulfoxyarsenat erhalten. Angaben über Versuche, die sekundären, bezw. primären Salze aus tertiären zu bereiten, oder überhaupt die Sulfoxyarsenate ineinander überzuführen, finden sich in der Litteratur nicht. Es gelang, nachdem sich mehrere anorganische Säuren und Essigsäure als unbrauchbar erwiesen hatten, durch Salicylsäure, deren Alkalimetallsalze in Alkohol löslich sind, die tertiären Salze in die primären zu verwandeln. Fügt man nämlich zu einer verdünnten Lösung von tertiärem Monosulfoxyarsenat die für die Bildung des sekundären Salzes berechnete Menge Salzsäure, Kohlensäure (in Form von $NaHCO_3$), arseniger Säure, Essigsäure und verdunstet, so erhält man vorwiegend sekundäres Natriumarsenat unter Abscheidung von Schwefel, zuweilen tritt aber auch eine kompliziertere Zersetzung ein. Auch durch Einleiten von Kohlensäure gelangt man nicht zum Ziel.

Primäres Natriummonosulfoarsenat, NaH_2AsO_3S.

Reibt man tertiäres Natriummonosulfoxyarsenat (1 Mol.) fein gepulvert ohne Zusatz von Wasser mit Salicylsäure (2 Mol.) zusammen, so entsteht ein weiſser, dünner Brei, der sofort mit 96%igem Alkohol übergossen und in ein verschlieſsbares Glas gespült werden

mufs. Die abgeschiedene Krystallmasse wird dann solange mit Alkohol behandelt, als dieser noch Salicylsäurereaktion zeigt. Das zurückbleibende primäre Natriumsalz, das durch Schlämmen mit Alkohol von eventuell beigemengtem unzersetztem, tertiärem Salz leicht getrennt werden kann, wird auf Thon getrocknet. Es stellt ein weifses körnig-krystallinisches Pulver dar, das sich unter dem Mikroskop als gleichmäfsig aus flachen, farblosen Prismen bestehend erweist. Es enthält kein Krystallwasser.

Analyse:

1) 0.2155 g Substanz lieferten 0.2737 g $BaSO_4$ = 17.44 °/₀ S.
2) 0.3759 g „ „ 0.3146 g As_2S_5 = 40.51 °/₀ As.
3) Die gleiche Substanz lieferte 0.1545 g Na_2SO_4 = 13.22 °/₀ Na.

Berechnet für die Formel NaH_2AsO_3S:		Gefunden:
S	17.77	17.44 °/₀
As	41.66	40.51 °/₀
Na	12.77	13.32 °/₀

Das Salz rötet befeuchtetes Lackmuspapier. Von Wasser wird es unter Schwefelabscheidung sofort zersetzt. Auch in geschlossenem Gefäfse färbt es sich schon nach einigen Stunden citronengelb, indem es nach der Gleichung:

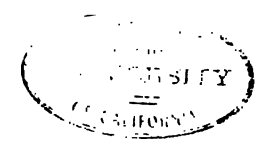
$$NaH_2AsO_3S = NaAsO_2 + S + H_2O$$

in Natriummetaarsenit, Schwefel und Wasser zerfällt und zwar in immer mehr steigendem Mafse, entsprechend der Zunahme der bei der Reaktion freiwerdenden Wassermenge. Durch Erhitzen wird diese Reaktion beschleunigt, bei 105° ist sie in kurzer Zeit vollendet.

0.1908 g Substanz wurden bei 105° gewichtskonstant und ergaben 0.0194 g Verlust.

Berechnet für obige Gleichung:	Gefunden:
10.10	10.16 °/₀

Durch Auflösen der Verbindung in überschüssiger konzentrierter Natronlauge wird tertiäres Salz zurückerhalten. Auch das sekundäre Salz liefse sich so aus dem primären darstellen; da es aber schon von Preis beschrieben worden war, wurden keine diesbezüglichen Versuche ausgeführt.



Primäres Kaliummonosulfoxyarsenat, KH_2AsO_3S.

Das, wie erwähnt, von BOUQUET und CLOEZ zuerst beobachtete und später von NILSON auf andere Art dargestellte Salz, läfst sich auf folgende Weise in guter Ausbeute rasch und völlig rein erhalten: Eine auf die bereits geschilderte Art bereitete, konzentrierte Lösung von tertiärem Kaliummonosulfoxyarsenat (Rohprodukt) wurde mit der auf primäres Salz berechneten Menge Salicylsäure versetzt und im Wassertrockenschranke zur Trockene gebracht. Die höchst feingepulverte und durch öfteres Schütteln mit 96 °/₀igem Alkohol von Kaliumsalicylat vollständig befreite Salzmasse wird zur weiteren Reinigung in viel, schwach erwärmtem Wasser gelöst und durch Zusatz von Alkohol das primäre Salz ausgefällt. Da durch das Auflösen in Wasser ein nicht unerheblicher Teil des Salzes unter Abscheidung ven Schwefel zerfällt, so wurde eine bessere Ausbeute und Vereinfachung des Verfahrens dadurch erzielt, dafs in der mäfsig konzentrierten und sehr schwach erwärmten Lösung des tertiären Salzes die berechnete Menge Salicylsäure unter möglichster Beschleunigung gelöst und durch sofortigen Zusatz von Alkohol das primäre Salz in Form kurzer Nadeln gefällt wurde. Diese zeigten nach Form und Verhalten die von BOUQUET und CLOEZ, sowie von MAC CAY angegebenen Eigenschaften. Eine Schwefelbestimmung ergab 16.34 % (0.3250 g Salz lieferten 0.3869 g $BaSO_4$); berechnet 16.33 %. Dieses Salz diente zur Bereitung des sekundären und tertiären Kaliummonosulfoxyarsenates.

Sekundäres Kaliummonosulfoxyarsenat, $K_2HAsO_3S.2^1/_2H_2O$.

Durch Einwirkung von Säuren auf das tertiäre Salz kann das sekundäre nicht dargestellt werden; beim Auflösen von Salicylsäure in berechneter Menge in konz. Orthokaliumsalzlösung und bei der Behandlung des über Schwefelsäure erhaltenen Verdunstungsrückstandes mit kaltem Wasser hinterbleibt primäres Salz. Löst man dagegen dieses letztere in konzentrierter, kohlensäurefreier Kalilauge (die hierzu theoretisch nötige Menge ist um ca. $^1/_7$ zu erhöhen) und verdunstet die Lösung über Schwefelsäure und Ätzkali, so scheidet sich das sekundäre Sulfoxyarsenat in Form farbloser, prismatischer, sehr hygroskopischer Krystalle aus.

Analysen:

I. 1) 0.3157 g Substanz ergaben 0.2616 g $BaSO_4$ = 11.38 % S.
2) 0.7914 g „ „ 0.4412 g As_2S_5 = 26.97 % As.
3) Die gleiche Substanz lieferte 0.4953 g K_2SO_4 = 28.03 % K.
4) 0.2330 g Substanz ergaben bei 170° 0.0378 g Verlust = 16.22 % H_2O.
II. 1) 0.1389 g „ „ 0.1146 g $BaSO_4$ = 11.30 % S.
2) 0.4813 g „ „ 0.3003 g K_2SO_4 = 27.95 % K.

Berechnet für $K_2HAsO_3S.2^1/_2H_2O$:		Gefunden: I.	II.
S	11.47	11.38	11.30 %
As	26.88	26.97	— %
K	28.31	28.03	27.95 %
H_2O	16.13	16.22	— %
O	17.21	17.40 % (aus der Differenz).	
	100.00 %		

Die Bildung des Anhydrids der Monosulfoxyarsensäure $As_2O_3S_2$ durch Anlagerung von Schwefel an Arsentrioxyd scheint nicht stattzufinden. Erhitzt man nämlich arsenige Säure mit Schwefel in berechneter Menge längere Zeit im Metallbade bei einer Temperatur, bei welcher zwar der Schwefel schmilzt, aber das Arsentrioxyd noch nicht verdampft — bei stärkerem Erhitzen entstehen kekanntlich unter Entwickelung von schwefliger Säure Arsensulfide — so erhält man zwar eine krystallinische, spröde Masse, die aber unter dem Mikroskop nicht einheitlich erscheint: es lassen sich darin Oktaëder von arseniger Säure erkennen, aufserdem entzieht ihr Schwefelkohlenstoff viel Schwefel. Allerdings erhält man aus der unter starker Wärmeentwickelung erfolgenden Auflösung des Körpers in Natronlauge das tertiäre Monosulfoxyarsenat, aber wie diesbezügliche Versuche zeigten, bildet sich dieses auch beim Zusammenreiben eines Gemenges von arseniger Säure und Schwefel mit Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur.[1]

II. Disulfoxyarsenate.

Von den Salzen der Disulfoxyarsensäure waren bisher das tertiäre Natriumsalz von Preis einerseits durch Einwirkung von arseniger Säure auf Natriumsufid resp. auf Natriumsulfhydrat, andererseits durch Kochen von Natriumsulfarsenat mit Natriumhydroxyd

[1] Vergl. hierzu die Anmerkung von S. 44.

und das tertiäre Baryumsalz sowohl durch Fällung von Natriumdisulfoxyarsenatlösung mit Baryumchlorid als auch durch Kochen von Natriumsulfarsenat mit Baryumhydroxydlösung dargestellt worden. Zur Darstellung des Natriumdisulfoxyarsenates eignet sich am besten die von Preis angegebene Methode: Erhitzen von Natriumsulfarsenat mit Natriumhydroxyd. Man verwendet dabei zweckmäſsig einen Überschuſs von Natronlauge und dampft ziemlich weit ein. Durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisieren kann das Salz dann leicht völlig rein, wenn auch in nicht ganz befriedigender Ausbeute erhalten werden.

Die Bildung des tertiären Natriumdisulfoxyarsenates wurde bei mehreren Reaktionen beobachtet:

1. Bei der Einwirkung von Natriumdisulfid auf Natriummetaarsenit nach

$$NaAsO_2 + Na_2S_2 = Na_3AsO_2S_2.$$

Man bringt beide in sehr konz. Lösung unter Abkühlung zusammen; dabei entsteht etwa ein Drittel der nach obiger Gleichung berechneten Menge Disulfoxyarsenat, auſserdem Sulfarsenat und Monosulfoxyarsenat. Die Menge des Sulfarsenates ist gröſser, wenn man in der Wärme arbeitet. Die gleichzeitige Bildung von Sulfarsenat beweist, daſs die Reaktion nicht als einfache Anlagerung anzusehen ist, vielmehr ist es wahrscheinlich, daſs zunächst ein Teil des Natriumarsenits durch das Alkalisulfid in Orthoarsenit und Orthosulfarsenit verwandelt wird, welche ihrerseits durch das gebildete Polysulfid weiter sulfuriert werden, nämlich das Sulfarsenit zu Sulfarsenat und das Orthoarsenit zunächst zu Monosulfoxyarsenat und diese teilweise weiterhin zu Disulfoxyarsenat.

$$3NaAsO_2 + 4Na_2S_2 = 2Na_3AsO_3 + Na_3AsS_3 + Na_2S_5.$$
$$Na_3AsS_3 + 2Na_3AsO_3 + Na_2S_5 = Na_3AsS_4 + 2Na_3AsO_3S + Na_2S_2.$$
$$Na_3AsO_3S + Na_2S_2 + H_2O = Na_3AsO_2S_2 + 2NaOH.$$

Analyse:

0.2408 g Substanz ergaben 0.2644 g $BaSO_4$ = 15.09 % S.

Berechnet für $Na_3AsO_2S_2.10H_2O$:		Gefunden:
S	15.26	15.09 %

2. Wie bereits oben erwähnt, bei dem Versuche, das tertiäre Monosulfoxyarsenat durch Einwirkung von Natriumdisulfid (1 Mol.) auf Natriumorthoarsenit (1 Mol.) darzustellen. Es entsteht unter sehr geringer Arsenabscheidung eine gelbe Lösung, aus der sich

auf Zusatz von Alkohol in der Wärme in reichlicher Menge ein kurznadeliges Salz ausscheidet, welches sich nach mehrmaliger Umkrystallisation mit Hilfe von Alkohol als reines Disulfoxyarsenat erweist. In den Mutterlaugen findet sich Natriumsulfarsenat neben Natriummonosulfoxyarsenat und Natriumkarbonat.

0.1562 g Substanz lieferten 0.1680 g $BaSO_4$ = 14.76 % S.

Berechnet für $Na_3AsO_2S_2.10H_2O$:	Gefunden:
S 15.26	14.76 %

Auch hier wird anscheinend zunächst gebildetes Monosulfoxyarsenat durch Natriumdisulfid noch weiter geschwefelt. Thatsächlich läfst sich auch Natriummonosulfoxyarsenat durch Erhitzen mit Natriumdisulfidlösung in Disulfoxyarsenat überführen; dabei bilden sich allerdings beträchtliche Mengen von Sulfarsenat.

0.3076 g Substanz lieferten 0.3404 g $BaSO_4$ = 15.18 % S.

Berechnet für $Na_3AsO_2S_2.10H_2O$:	Gefunden:
S 15.26	15.18 %

3. Bei den unten zu erwähnenden Versuchen zur Darstellung des von Geuther entdeckten und eines, wie das von Preis beschriebene Natriumpentasulfotetraarsenat, 4 Moleküle Arsensäure enthaltenden Salzes, sowie eines Trisulfoxyarsenates.

Der Schwefel ist im Disulfoxyarsenat sehr fest gebunden. Beim Kochen mit Natronlauge färbt sich die Flüssigkeit wohl gelb, wird jedoch beim Erkalten wieder farblos und das Salz krystallisiert unverändert wieder aus. Wird die Disulfoxyarsenatlösung mit Natronlauge zur Trockene verdampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, so bildet sich eine geringe Menge Arsenat und der Alkohol giebt Reaktion mit Nitroprussidnatrium. Beim Erhitzen mit Natronlauge im Rohr auf 150° erfolgt Zerfall in Arsenat und Sulfarsenat, ebenso beim Schmelzen im bedeckten Tiegel. Nebenbei bildet sich, da ein Teil des Schwefels zu schwefliger Säure verbrennt und diese sich auf Kosten des fünfwertigen Arsens zu Schwefelsäure oxydiert, Natriumsulfat und elementares Arsen. Wie Arsenat und alle übrigen Sulfoxyarsenate geht auch das Disulfoxyarsenat beim Sättigen seiner wässerigen Lösung mit Schwefelwasserstoff in Sulfarsenat über.

Eine scharfe Reaktion auf Disulfoxyarsensäure konnte nicht gefunden werden; ihr Verhalten gegen verdünnte Salzsäure und gegen Baryumchlorid ist zwar ziemlich charakteristisch, aber die betreffenden Reaktionen können zur Erkennung von Disulfoxyarsenat

in Gemischen mit Monosulfoxyarsenat und Sulfarsenat doch nur subjektiven Wert besitzen. Mäfsig verdünnte Lösungen von ganz reinem Disulfoxyarsenat färben sich, mit verdünnter Salzsäure versetzt, gelb und bleiben kurze Zeit klar. Beim allmählichen Erwärmen im Reagierrohr trübt sich die Flüssigkeit erst weifslich (ähnlich dem Monosulfoxyarsenat), dann tritt von oben nach unten fortschreitend, eine citronengelbe, sich rasch vermehrende Fällung ein. Bei stärkerem Erhitzen ballt sich der Niederschlag zusammen, aber die überstehende Flüssigkeit erscheint stets trübe und nicht wie beim Sulfarsenat klar. Barymchlorid bringt in einer heifsen verdünnten Lösung des Salzes zunächst keine Trübung hervor; beim langsamen Erkalten scheidet sich dann ein fein krystallinischer, silberglänzender, flimmernder Niederschlag aus, der nach PREIS das tertiäre Baryumsalz der Disulfoxyarsensäure darstellt. In der Lösung von Arsenat bringt Baryumchlorid einen amorphen, in der von Monosulfoxyarsenat einen zunächst amorphen, aber rasch grobkrystallinisch werdenden und in der von Sulfarsenat gar keinen Niederschlag hervor. Lösungen von ganz reinem Disulfoxyarsenat geben mit Nitroprussidnatrium keine Violettfärbung; in all den Fällen, in welchen diese Reaktion eintrat, erwies sich das Salz mit Sulfarsenat verunreinigt, dessen Lösung von Nitroprussidnatrium tief dunkelviolett gefärbt wird.

Kaliumdisulfoxyarsenat.

Kaliumsulfarsenat (dargestellt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Kaliumarsenatlösung) wurde mit einem Überschufs von Kaliauge gekocht und die Flüssigkeit stark eingedampft. Nach einiger Zeit bildeten sich im Vakuum über Schwefelsäure kleine gelbliche, sehr hygroskopische Krystalle, welche die Reaktionen des Disalzes gaben, aber noch unrein waren. Es wurde versucht, einen Teil davon durch Umkrystallisieren zu reinigen, aber bei der Lösung des Salzes in wenig Wasser trat plötzlich eine starke Erwärmung ein und beim Verdunsten wurden lediglich Kaliumarsenat und Kaliumsulfarsenat erhalten; das Salz hatte sich also unter Wärmeabgabe in die stabileren Endglieder umgelagert. Dafs es aber ursprünglich vorhanden war, wurde durch Überführung eines anderen Teiles in die Baryumverbindung bewiesen. Das aus verdünnter Lösung gefällte krystallinische Baryumsalz zeigte einen Schwefelgehalt von 14.43 % und einen Baryumgehalt von 46.12 %, wonach sich Baryum zu Schwefel wie 3.00 : 4.02 verhält. PREIS erteilt dem

Salz die Formel $Ba_3(AsO_2S_2)_2 . 6H_2O$; obige Zahlenwerte führen zu einem etwas höheren Wassergehalt.

Es werden somit in den Sulfarsenaten der Alkalimetalle durch Einwirkung überschüssigen Natrium- (Kalium-) Hydroxydes zwei Schwefelatome durch zwei Sauerstoffatome ersetzt, beim Kaliumsalz jedoch schwieriger als beim Natriumsalz.

Schliefslich seien noch einige, allerdings erfolglose Versuche zur Darstellung des von Geuther durch Erhitzen von Arsendisulfid mit Natronlauge erhaltenen Salzes $Na_6As_2O_5S_3 . 24H_2O$ und eines aus 4 Molekülen Arsensäure bestehenden Arsenates (ähnlich dem von Preis beobachteten Natriumpentasulfotetraarsenat), sowie eines Salzes der noch unbekannten Trisulfoxyarsensäure erwähnt. Die Bildung des Geuther'schen Salzes wurde durch Anlagerung von Natriumtrisulfid an Natriumpyroarsenit nach

$$Na_4As_2O_5 + Na_2S_3 = Na_6As_2O_5S_3$$

versucht. Die Komponenten werden in konzentrierter Lösung unter Eiskühlung zusammengebracht, wobei die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrte. Seine Lösung lieferte beim Verdunsten Mono- und Disulfoxyarsenat und wenig Sulfarsenat. Dieselben Produkte bildeten sich, als durch Anlagerung von Natriumsulfid an Metatetraarsenit das Salz $Na_{12}As_4O_7S_9$ nach:

$$Na_2As_4O_7 + Na_{10}S_9 = Na_{12}As_4O_7S_9$$

darzustellen versucht wurde.

Löst man behufs Darstellung des tertiären Natriumtrisulfoxyarsenates das durch Zusammenschmelzen von Arsentrioxyd (2 Mol.) mit Arsentrisulfid (1 Mol.) zu erhaltende Arsenoxysulfid As_2O_2S in Natriumpolysulfid Na_6S_5 ($As_2O_2S + Na_6S_5 = 2Na_3AsOS_3$), so bilden sich Disulfoxyarsenat und Sulfarsenat. Gefunden in ersterem: 15.38 % S, berechnet 15.26 % S.

Kocht man zur Gewinnung desselben Salzes Natriumsulfarsenat (1 Mol.) mit einer Lösung von Natriumhydroxyd (1 Mol.), so wird eine dem letzteren entsprechende Menge in Disulfoxyarsenat verwandelt, der Rest bleibt unverändert. Man kann also durch Einwirkung von Natriumhydroxyd die Schwefelatome nicht der Reihe nach durch Sauerstoff ersetzen. Dagegen wurde vermutet, dafs in einem Sulfarsenat, in welchem 1 Atom Schwefel durch Selen vertreten ist, dieses letztere beweglicher sein und sich vielleicht allein bei der Behandlung mit Natronlauge gegen Sauerstoff austauschen

würde. Dieses Monoselentrisulfarsenat schien leicht durch Addition von Selen an Orthosulfoarsenit erhalten werden zu können. Aber alle unter den verschiedensten Verhältnissen ausgeführten Versuche waren erfolglos, meistens enthielt das entstandene goldgelbe, rasch grün und braun werdende Salz zu wenig Selen, zuweilen aber auch zu viel, so daſs man annehmen muſs, daſs das zunächst entstandene Monoselentrisulfosalz sich rasch in Sulfarsenat und Selenarsenat umlagert. Man hat es daher mit Mischungen dieser zweifellos isomorphen Salze[1] zu thun. Weitere Versuche in dieser Richtung wurden nicht angestellt.

Unsere weitere Untersuchung ist dahin gerichtet, womöglich Arsenate darzustellen, welche gleichzeitig Schwefel, Selen und Sauerstoff enthalten, und so die Frage zu entscheiden, ob in den Monosulfoxyarsenaten ein Hydroxylsauerstoffatom oder das mit beiden Affinitäten an das Arsen gebundene Sauerstoffatom durch Schwefel ersetzt ist.

[1] Das Natriumselenarsenat wurde von SZARWASY in roten Krystallen erhalten.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Oktober 1896.



Studien über die Atomgewichtszahlen.

Von

J. R. RYDBERG.

In der Abhandlung von R. LORENZ „über Zwillingselemente“[1] finden sich einige Regelmäfsigkeiten von Atomgewichtszahlen, welche von mir schon früher beobachtet worden sind.[2] Da also meine hierauf bezüglichen Untersuchungen wahrscheinlich unbekannt geblieben sind, will ich diese Gelegenheit benutzen, die Ergebnisse derselben hier in erweiterter Form darzustellen, umsomehr, weil es jetzt möglich ist, dieselben besser als früher zu begründen. Hinsichtlich der grofsen Anzahl von Publikationen über Atomgewichtsregelmäfsigkeiten, welche kaum zur ernsten wissenschaftlichen Litteratur gerechnet werden können, glaube ich, ist es nicht überflüssig, die Bemerkung vorauszuschicken, dafs die folgende Untersuchung sich darauf beschränken wird, die durch Beobachtungen gegebenen Zahlenwerte zu studieren und die gefundenen Thatsachen einfach zu beschreiben.

Um die Gründe der Untersuchung festzulegen, wollen wir zuerst der Reihe nach ein paar bekannte allgemeine Sätze über Atomgewichte anführen und die Gültigkeit derselben kurz besprechen.

I. Die Atomgewichte der Grundstoffe sind bestimmte, unveränderliche Zahlen, welche die Verhältnisse der mechanischen Massen der Atome zur willkürlich gewählten Einheit angeben.

Wir erinnern zuerst an die Bestimmungen von STAS, besonders an diejenige des Atomgewichts des Silbers, woraus man jedoch wie im allgemeinen aus chemischen Analysen nur folgern kann, dafs bei demselben Grundstoff der Mittelwert des Atomgewichts unter

[1] *Diese Zeitschr.* **12**, 329.

[2] RYDBERG, „Die Gesetze der Atomgewichtszahlen“ (*Bihang t. K. Vetensk. Akad. Handl.* [1886] **11**, No. 13.

wenig abweichenden physikalischen Bedingungen sich nicht merkbar ändert und es ist nicht ausgeschlossen, dafs ein Verhalten ähnlich demjenigen der Moleküle in einem homogenen Körper existieren könnte, wo nach der allgemein angenommenen Theorie bei konstanten Mittelwerten die Eigenschaften der individuellen Teilchen bedeutend wechseln. Die Spektralanalyse scheint aber einer solchen Annahme ein bestimmtes Hindernis in den Weg zu stellen, indem bei allen bisher ausgeführten Messungen die genaue Übereinstimmung der Wellenlängen und die Schärfe der Linien auf eine völlige Gleichheit der schwingenden Körper hinweisen. Wenn eine Variation als möglich angenommen wird, so müssen die Grenzen, binnen welchen dieselbe beschränkt ist, jedenfalls viel enger sein, als die bei den bisherigen Atomgewichtsbestimmungen jemals erreichten.

Der Ausdruck „mechanische Massen" ist gewählt, um anzugeben, dafs wir die Massen immer mechanisch definiert voraussetzen, d. h. als Verhältnisse zwischen Kraft und Beschleunigung, und gar nicht an die völlig unbekannten Mengen Materie denken, welche in den Atomen enthalten sind. Was die willkürliche Einheit betrifft, so wird ja gegenwärtig entweder $H = 1$ oder $O/16 = 1$ gesetzt. Wir werden in der Regel die OSTWALD'schen[1] Atomgewichte ($O = 16$) gebrauchen.

II. Die Atomgewichte bilden eine diskontinuierliche Reihe von Zahlen, welche einer bestimmten Anzahl Grundstoffe von periodisch wechselnden Eigenschaften entsprechen.

Da die einzelnen Atomgewichte unveränderliche Zahlen sind und wir auch gar keine kontinuierlichen Übergänge zwischen den verschiedenen Grundstoffen kennen, so ist die Reihe der bekannten Atomgewichte natürlich diskontinuierlich. Dafs wir es hier mit keinem Zufall zu thun haben, geht aus dem periodischen Systeme hervor, wo die Grundstoffe in den einzelnen Perioden einander entsprechen und bestimmte Gruppen bilden. Wenn nämlich unter einer unzähligen Menge existierender Stoffe die bisher bekannten nur zufällig zuerst gefunden waren, so würde es höchst unwahrscheinlich sein, dafs dieselben an und für sich ein abgeschlossenes System bilden. Wenn man auch dieses periodische System der Grundstoffe in seiner

[1] OSTWALD, „Lehrbuch der allgem. Chemie" (2. Aufl., Leipzig 1891), S. 30 bis 125. Dagegen nicht die Zusammenstellung der Atomgewichte auf S. 126, wo sich mehrere Fehler eingeschlichen haben.

gegenwärtigen Form nur als einen ersten Entwurf betrachten kann, so ist doch die Existenz bestimmter Gruppen von Grundstoffen so fest begründet, dafs wir berechtigt sind, die darin noch befindlichen Lücken durch Interpolation auszufüllen. Die Reihe der Atomgewichte mufs dann auch zwischen gegebenen Grenzen eine völlig bestimmte Anzahl von Gliedern enthalten, wenn wir auch nicht gegenwärtig im stande sind, diese Anzahl endgültig festzustellen.

III. Der Mittelwert der Differenzen aufeinanderfolgender Atomgewichte ist annähernd konstant.

Nehmen wir die Mittelwerte Δ von 10 bis 10 einfachen Intervallen der ganzen Reihe der Grundstoffe durch, so bekommen wir z. B. folgende Werte:

Grundstoffe	Atomgewichte	Anzahl Intervalle	Δ
Al—Li	27.1— 7.0	10	2.01
V—Al	51.2— 27.1	10	2.41
As—V	75.0— 51.2	10	2.38
Mo—Ge	96.1— 72.3	10	2.38
Sb—Nb	120.3— 94.2	10	2.61
Ce—Cd	140.2—112.1	10	2.81
Bi—Ta	208.0—182.8	10	2.52
Zn—Li	65.4— 7.0	27	2.16
Ce—Zn	140.2— 65.4	28	2.67
Bi—Ce	208.0—140.2	29	2.34
Rh—Li	103.1— 7.0	42	2.29
Bi—Rh	208.0—103.1	42	2.50

Es ist hier vorausgesetzt, dafs Argon seinen Platz nach Fl einnimmt und dafs Homologe dazu nach Cl, Br, J auch vorkommen; ebenso dafs zwischen Mo und Ru, W und Os noch nicht entdeckte Grundstoffe existieren, und dafs zwischen Ce und Ta eine ganze Periode unbekannt ist. Unter diesen Voraussetzungen scheinen die Δ-Werte mit steigendem Atomgewicht zuerst etwas zu wachsen, dann wieder abzunehmen. Die zweite Hälfte der Stoffe giebt jedoch 2.50 gegen 2.29 für die erste. Als allgemeines Mittel können wir 2.4 annehmen. Wenn die hypothetischen Grundstoffe ausgeschlossen oder noch andere in die verschiedenen Reihen eingeschoben werden, so bekommt man natürlich etwas veränderte Werte von Δ; die angenäherte Übereinstimmung derselben in den verschiedenen,

Teilen der Reihe von Grundstoffen wird aber dadurch nicht beeinflufst, weil nach dem periodischen Systeme die Veränderungen immer regelmäfsig durch alle Perioden erfolgen müssen. Wir können also in einer ersten Annäherung die Atomgewichte der Grundstoffe ihren Ordnungszahlen proportional setzen. Die berechneten Werte werden dann bei den kleineren Atomgewichten zu grofs, bei den gröfseren dagegen zu klein. Wir werden hierauf später zurückkommen.

IV. Die Atomgewichte sind keine ganzen Vielfache des Atomgewichtes des Wasserstoffes; die kleineren Atomgewichte nähern sich aber dazu in einem Grade, der nicht zufällig sein kann.

Gegen die ursprüngliche Hypothese von Prout sprechen die genauesten Atomgewichtsbestimmungen ganz entschieden. Wir können dieselbe daher ohne weiteres übergehen.

Wenn wir aber die Zahlenwerte einfach untereinander vergleichen, so finden wir in den Abweichungen von ganzen Zahlen eine gewisse Regelmäfsigkeit, die je nach der gewählten Einheit der Atomgewichte in verschiedener Weise hervortritt. Der bestimmende Einflufs, den auch sehr kleine Änderungen dieser Einheit auf die Bruchteile der Zahlen ausüben, wenn wir an die gröfseren Atomgewichte gelangen, sowie die wachsende Unsicherheit der Bestimmungen nötigen uns, jedenfalls die erste Untersuchung auf die kleineren Atomgewichte zu beschränken. Nach Fe scheint die Grenze passend gesetzt werden zu können, weil die kleineren Atomgewichte im allgemeinen ziemlich sicher bestimmt sind, unter den nächstfolgenden dagegen mehrere sehr unsichere (Co, Ni, Ga, Ge) vorkommen.

Wir geben unten die Atomgewichte der Grundstoffe nach Ostwald[1] ohne Veränderungen, um jede Wahl zwischen den verschienen Bestimmungen und jede Anpassung an ein System zu vermeiden. Die Ergebnisse der neueren Untersuchungen werden nach der Tabelle angeführt und am Ende des Aufsatzes zum Gegenstand einer näheren Erörterung gemacht. Die Angaben der Verfasser sind ohne Umrechnung gegeben und nur nötigenfalls auf O = 16 reduziert. In den Fällen, wo die Atomgewichte durch diese Bestimmungen mit gröfserer Sicherheit angegeben werden können, sind die fraglichen Zahlen in einer besonderen Kolumne aufgenommen. Für H ist die Bestimmung von Morley allein benutzt, für Mo ein von Seubert berechneter Mittelwert. Die Zahlen sind übrigens nur

[1] A. a. O.

der Vergleichung wegen angeführt und haben keinen Anspruch als Norm zu dienen.

Die in der ersten Kolumne eingetragenen Zahlen *M* sind die Ordnungszahlen der Grundstoffe (siehe unter IX). Verschiedene darunter sind um eine Einheit unsicher, z. B. diejenigen von Zn, Ga, Y, Zr etc. Auf eine Angabe der wahrscheinlichen Fehler der Bestimmungen habe ich verzichtet. Bei OSTWALD ist die Genauigkeit ohne Zweifel im allgemeinen zu hoch geschätzt.

M	Zeichen	*P*	*M*	Zeichen	*P*
—	H	1.0032	43	Y	89.0
1	Pa	3?	46	Zr	90.67
2	He	4	47	Nb	94.2
3	Li	7.0303	48	Mo	96.1
4	Be	9.102	50	Ru	101.66
5	B	11.01	51	Rh	103.1
6	C	12.003	52	Pd	106.69
7	N	14.0410	53	Ag	107.9376
8	O	16	56	Cd	112.08
9	Fl	19.00	57	In	113.7
10	A	19.94	58	Sn	118.10
11	Na	23.0575	59	Sb	120.34
12	Mg	24.376	60	Te	125.0
13	Al	27.08	61	J	126.8640
14	Si	28.40	63	Cs	132.88
15	P	31.025	64	Ba	137.04
16	S	32.0626	65	La	138.5
17	Cl	35.4529	—	Ce	140.23
19	K	39.1361	—	Nd	140.8
20	Ca	40.00	—	Pr	143.6
21	Sc	44.09	—	Sa	150.15
24	Ti	48.130	—	Er	166
25	V	51.21	—	Tu	170.7
26	Cr	52.15	—	Dp	171
27	Mn	55.09	—	Yb	173.2
28	Fe	56.00	91	Ta	182.8
29	Co	59.0	92	W	184.0
30	Ni	58.5	94	Os	191.6
31	Cu	63.44	95	Ir	193.18
34	Zn	65.38	96	Pt	194.83
35	Ga	69.9	97	Au	197.25
36	Ge	72.32	100	Hg	200.36
37	As	75.00	101	Tl	204.146
38	Se	79.07	102	Pb	206.914
39	Br	79.9628	103	Bi	208.0
41	Rb	85.44	—	Th	232.4
42	Sr	87.52	—	U	239.4

Neuere Bestimmungen.

H	1.00762	Morley (1895).
Be		9.051 Krüss und Moraht (1890).
B	10.95	10.966 Ramsay und Aston (1892); 10.827 Abrahall (1892); 10.945 Rimbach (1893).
Fl		19.05 Moissan (1890).
Mg		24.271 Burton und Vorce (1890).
Sc		<44 Delafontaine (1895).
Cr		52.07 Muncke (1891).
Co		59.8326, 59.8105, 59.7847, 59.7654 Winkler (1893); 59.5162 Winkler (1894); 58.912 Hempel und Thiele (1896).
Ni		59.0506, 59.0577 Winkler (1893); 58.8623 Winkler (1894).
Cu	63.604	Richards (1892).
Zn	65.404	Richards (1895).
Sr	87.663	Richards (1895).
Y		88.95 Jones (1895); 87.3 Delafontaine (1895).
Mo	96.01	96.087 Smith und Maas (1893); 95.971 Seubert und Pollard (1895).
Rh		103.00 Seubert und Kobbé (1890).
Pd	105.71	105.723 Bailey und Lamb (1892); 105.702 Joly und Leidié (1893); 106.59 Keiser und Breed (1894).
Cd		111.8015 Partridge (1890); 112.055 Lorimer und Smith (1892).
Sn		118.48 Schmidt (1895).
Te	127.7	127.61 Brauner (1889); 127.71 Brauner (1895); 127.5—127.6 Staudenmayer (1895); 127 Gooch und Howland (1894).
Ba	137.44	Richards (1893 und 1894).
W		184.921 Pennington und Smith (1895); 184.704 Smith und Desi (1895).
Os	190.8	Seubert (1891).
Ir		193.23 Joly (1890).
Au		197.256 Mallet (1889).
Tl		204.13 Lepierre (1893); 204.47 Wells und Pennfield (1895).
Bi		208.898 Classen (1890); 208.05 Schneider (1895).

Betrachten wir jetzt die obigen Atomgewichte der ersten 22 Grundstoffe bis zum Fe mit Weglassung von O, He und A, so sehen wir, dafs sich die Bruchteile derselben der Gröfse nach in folgender Weise verteilen:

Intervalle	0.00—0.05	0.05—0.10	0.10—0.15	0.15—0.20	0.20—0.25	0.25—0.30	0.30—0.35	0.35—0.40	0.40—0.45	0.45—0.50
Anzahl	9	5	3	1	1	0	0	1	1	1

Intervalle	0.50—0.75	0.75—1.00.
Anzahl	0	0

Bei 9 der 22 Atomgewichte liegen also die Überschüsse über ganze Zahlen zwischen 0.00 und 0.05, bei 5 zwischen 0.05 und 0.10 etc. Die Zahlen liegen sämtlich zwischen 0.00 und 0.50, keine einzige zwischen 0.50 und 1.00. Die Anhäufung der Werte auf der positiven Seite des Nullpunktes mufs gleich in die Augen fallen. Die Anzahl Grundstoffe in gleichen Intervallen nimmt regelmäfsig ab, von 9 durch 5, 3, 1 bis 0. Drei Grundstoffe, Mg, Si, Cl, trennen sich ganz entschieden von den übrigen.

Unter den 9 Zahlen des ersten Intervalls 0.00 bis 0.05 ist die Verteilung ähnlicher Art. Wir haben nämlich:

Intervalle	0.00—0.01	—0.02	—0.03	—0.04	—0.05
Anzahl	5	1	1	1	1

Es fällt also eine entschiedene Mehrzahl in das erste Intervall, was jedoch zweifelsohne zum Teil seinen Grund darin hat, dafs bei Abkürzung die abgerundete Zahl vorgezogen worden ist. So bei Fl, Ca, Fe, dagegen nicht bei H und C, wo auch die dritte Dezimale bekannt it. In dem Verzeichnis der Atomgewichte giebt OSTWALD[1] auch statt 19.00, 40.00 und 56.00 die Zahlen 18.99, 40 und 56.0.

Die Wahrscheinlichkeit einer Verteilung der Zahlen, wie die thatsächlich stattfindende, kann in verschiedener Weise berechnet werden. Das Problem ist schon früher von MARIGNAC und CLARKE[2] behandelt worden. Um nicht den Gang unserer Entwickelungen zu unterbrechen, wird es jedoch nötig sein, die Rechnung mit den jetzt allgemein angenommenen Atomgewichten in anderer Weise nochmals durchzuführen.

Wir können davon ausgehen, dafs in einem Intervalle von 56 Einheiten 23 Zahlen verteilt sind, unter denen eine einzige (O = 16) so gewählt ist, dafs dieselbe mit einer Einheit genau zusammenfällt. Die 22 übrigen fallen dann nach den obigen Erörterungen in folgender Weise ein:

1. Alle 22 sind in den Intervallen 0.000 bis 0.453 zwischen den Einheiten gelegen. Um sie auf ganze Zahlen abzukürzen, müssen sie alle vermindert werden.

2. Keine zwei Zahlen fallen in demselben Intervalle 0.000 bis 0.453 ein, d. h. sie geben bei der Abkürzung niemals dieselbe ganze Zahl.

[1] A. a. O. S. 126.
[2] *Constants of Nature* 5, 262.

3. Die Summe aller Abweichungen von ganzen Zahlen ist bei den 22 Grundstoffen 2.454 und, wenn Mg, Si, Cl weggelassen werden, bei den 19 übrigen nur 1.225. Das Mittel der Bruchteile, welches sich bei einer genügenden Anzahl willkürlich gewählter Zahlen der Grenze 0.5 nähern sollte, beträgt im ersten Falle 0.112, im letzten nur 0.064.

Wir wollen die Wahrscheinlichkeit des unter 3. gegebenen Verhaltens zuerst untersuchen und finden dann gleich, daſs es einen Spezialfall folgenden bekannten Problems bildet: „Ein Kasten enthält n Lose, die mit den Zahlen $0, 1, 2, \ldots, n-1$ bezeichnet sind. Ein Los wird herausgezogen und wieder hineingelegt. Man sucht die Wahrscheinlichkeit, daſs nach r Auszügen die Summe der gezogenen Zahlen s sei.“

Die Anzahl der möglichen Fälle ist n^r und die Anzahl von Fällen, in welchen die Summe der ausgezogenen Zahlen s beträgt, wird durch den Koëffizient von x^s in der Entwickelung von $(x^0+x^1+x^2+\ldots+x^{n-1})^r$ angegeben. Dieser Koëffizient ist

$$C = \frac{|\underline{r-1+s}}{|\underline{r-1}\;|\underline{s}} - r.\frac{|\underline{r-1+s-n}}{|\underline{r-1}\;|\underline{s-n}} + \frac{r(r-1)}{1.2}.\frac{|\underline{r-1+s-2n}}{|\underline{r-1}\;|\underline{s-2n}} - \ldots.$$

und die Wahrscheinlichkeit P_s der Summe s also $P_s = C/n^r$.

In den beiden vorliegenden Fällen ist $n = 1000$, nämlich 000, 001, 002, ..., 998, 999, da wir die Atomgewichte mit drei Stellen ausgedrückt voraussetzen. Im ersten Falle haben wir weiter $r = 22$, $s = 2454$ in der neuen Einheit, im zweiten $r = 19$, $s = 1225$, und wir können jetzt durch Einsetzung dieser Zahlen in die obige Formel den Wert der Wahrscheinlichkeit P_s berechnen. Dieser Wert würde uns aber keine genaue Vorstellung von der gesuchten Wahrscheinlichkeit geben. Denn was hier als besonders bemerkenswert hervortritt, ist nicht, daſs die Summe s den Wert 2454 besitzt, sondern daſs sich dieselbe überhaupt soweit von ihrer normalen Gröſse entfernt und wir gelangen zu einem richtigen Urteil des fraglichen Falles, wenn wir das Problem so aufstellen: „Wie groſs ist unter den gegebenen Voraussetzungen die Wahrscheinlichkeit, daſs die Summe der Abweichungen den Wert 2454 nicht überschreitet?“ Diese Wahrscheinlichkeit P_1 ist aber die Summe aller Werte von P_s von $s = 0$ bis $\mathbf{s} = s$, also

$$P_1 = \frac{1}{n^r}.\sum_{s=\mathbf{s}}^{s=0}\left(\frac{|\underline{r-1+s}}{|\underline{r-1}\;|\underline{s}} - r.\frac{|\underline{r-1+s-n}}{|\underline{r-1}\;|\underline{s-n}} + \frac{r(r-1)}{1.2}.\frac{|\underline{r-1+s-2n}}{|\underline{r-1}\;|\underline{s-2n}} - \ldots\right).$$

Nach einem bekannten Satze über Binomialkoëffizienten ist allgemein

$$\sum_{s=0}^{s=s} \frac{\underline{|r-1+s}}{\underline{|r-1}\;\underline{|s}} = \frac{\underline{|r+s}}{\underline{|r}\;\underline{|s}}$$

und folglich

$$P_1 = \frac{1}{n^r} \cdot \left\{ \frac{\underline{|r+s}}{\underline{|r}\;\underline{|s}} - r \cdot \frac{\underline{|r+s-n}}{\underline{|r}\;\underline{|s-n}} + \frac{r(r-1)}{1.2} \cdot \frac{\underline{|r+s-2n}}{\underline{|r}\;\underline{|s-2n}} - \ldots \right\}.$$

Nach Einsetzung der Werte $n=1000$, $r=22$, $s=2454$ erhalten wir dann

$$P_1 = \frac{1}{2.6845 \cdot 10^{18}} < \frac{1}{2 \text{ Billionen}}.$$

Beim Weglassen der drei abweichenden Grundstoffe Mg, Si, Cl bekommen wir mit $n=1000$, $r=19$, $s=1225$

$$P_1' = \frac{1}{2204.7 \cdot 10^{12}} < \frac{1}{2000 \text{ Billionen}}.$$

Wenn wir endlich als möglich annehmen, dafs bei exakter Bestimmung der noch unsicheren Atomgewichte die Summe der Abweichungen bei diesen 19 Grundstoffen verdoppelt werde und die Wahrscheinlichkeit für $s=2450$ berechnen, wird dieselbe jedoch nicht gröfser als

$$\frac{1}{4542.10^6} < \frac{1}{4000 \text{ Millionen}},$$

d. h. hinreichend klein, um jede Annahme eines Zufalls auszuschliefsen.

Die Wahrscheinlichkeit der wirklich stattfindenden Verteilung der Zahlen wird noch kleiner, wenn wir auch dem unter 2 bemerkten Verhalten Rechnung tragen, dafs keine zwei der 23 Atomgewichte bei Abkürzung dieselbe ganze Zahl ergeben. Da die Zahlen zwischen 1 und 56 gelegen sind, und die kleinste unter ihnen wenigstens ursprünglich zur Einheit gewählt worden ist und bei Abkürzung diese Einheit ergeben mufs, haben wir 22 Zahlen, welche an 56 Plätzen einfallen können. Die Wahrscheinlichkeit, dafs alle an verschiedenen Plätzen fallen, wird dann

$$P_2 = \frac{55 \,.\, 54 \,.\, 53 \ldots . 36 \,.\, 35 \,.\, 34}{56 \,.\, 56 \,.\, 56 \ldots . 56 \,.\, 56 \,.\, 56} = \frac{\underline{|55}}{56^{22} \,.\, \underline{|33}} = \frac{1}{197.3}$$

und die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens der unter 2. und 3. bemerkten Regelmäfsigkeiten für alle 22 Zahlen endlich:

$$P = P_1 \cdot P_2 = \frac{1}{2.6845 \cdot 10^{12}} \cdot \frac{1}{197.3} = \frac{1}{529.7 \cdot 10^{12}} < \frac{1}{500 \text{ Billionen}},$$

d. h. wenn man eine unendliche Anzahl Versuche machen könnte, 22 beliebige Zahlen zwischen 1 und 56 herauszunehmen, so würde man im Mittel nur einmal in mehr als 500 Billionen Versuchen eine Sammlung finden, bei welcher die Annäherung an ganzen Zahlen so grofs wäre wie die wirklich beobachtete, und wo aufserdem keine zwei Atomgewichte bei Abkürzung dieselbe ganze Zahl ergeben würden.

Wenn wir die Gröfse der Abweichungen von ganzen Zahlen näher betrachten, so finden wir, dafs dieselben mit den Atomgewichten zu wachsen scheinen.

Um dieses zu zeigen, teilen wir die 22 ersten Grundstoffe in drei Gruppen ein, die erste H bis Fl (O ausgeschlossen) hat sieben Glieder, die zweite Na bis Cl ebenso viele, die dritte K bis Fe acht Glieder. Wenn in der zweiten Gruppe die drei Stoffe mit aufsergewöhnlich grofsen Abweichungen (Mg, Si, Cl) weggelassen werden, so finden wir folgende Werte:

Gruppe	Mittel der Atomgewichte	Mittel der Abweichungen	Mittlere Abweichung für die Einheit
1	10.4	0.028	0.0027
2	28.3	0.056	0.0020
3	48.2	0.101	0.0021

Die Zahlen deuten also eine angenäherte Proportionalität zwischen Abweichungen und Atomgewichten an. Das Steigen der Abweichungen scheint wenigstens keinem Zweifel unterworfen.

Man mufs sich aber hüten, der bemerkten Verteilung der Abweichungen eine falsche Bedeutung beizulegen. Es ist offenbar als ein Zufall anzusehen, dafs gerade das Atomgewicht des Sauerstoffs durch die ganze Zahl 16 ausgedrückt worden ist. Man könnte z. B. ebenso gut Cl = 35 gesetzt haben, wodurch die Abweichungen aller hier in Betracht gezogenen Atomgewichte negativ ausfallen würden. Da jetzt alle Abweichungen positiv sind, so ersieht man, dafs jede

Verminderung des Atomgewichts des Sauerstoffs mehrere von den Abweichungen negativ machen würde und jede Vergröfserung derselben die Abweichungen ohne Ausnahme erhöhen. Die gegebenen Atomgewichte mit O = 16 entsprechen also der Lösung des Problems, die Atomgewichte der 23 ersten Grundstoffe so zu wählen, dafs die die Abweichungen von ganzen Zahlen

1. alle positiv,
2. so klein wie möglich werden.

Wenn aber auch die absoluten Werte der Abweichungen von ganzen Zahlen zufällig sind, so kann es nach den obigen Berechnungen der Wahrscheinlichkeit gar nicht als Zufall angesehen werden, dafs sich die betrachteten Atomgewichte ganzen Zahlen nähern, wenn die Einheit der Atomgewichte in der Nähe derjenigen des Wasserstoffs gewählt wird. Die angenäherte Proportionalität zwischen den positiven Abweichungen und den Atomgewichten zeigt vielmehr, dafs wir durch geeignete Wahl der Einheit die Annäherung an ganzen Zahlen noch weiter treiben können, wenn wir sowohl negative wie positive Abweichungen einführen wollen. Bei der Bestimmung dieser Einheit werden wir von den drei Stoffen Mg, Si, Cl absehen und die Rechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate führen, so dafs die Summe der Quadrate der Abweichungen von ganzen Zahlen ein Minimum wird. Wenn k den Faktor bezeichnet, mit dem die gegebenen Atomgewichte zu multiplizieren sind, um sich ganzen Zahlen so viel wie möglich zu nähern, P die gegebenen Atomgewichte, N die nächstliegenden ganzen Zahlen, so bekommen die Gleichungen die Form $P.k = N$. Die erste wird $1.0032\ k = 1$, die letzte $56.00\ k = 56$, ihre Anzahl ist 20, und man erhält als Ergebnis der Rechnung $k = 0.997979$. Für H findet man den Wert 1.00558, für O 15.9677 und alle Atomgewichte, aufser denjenigen von V und Fe, zeigen jetzt Abweichungen, die kleiner sind als ± 0.10; bei 15 der Grundstoffe steigen dieselben unter ± 0.05. Wenn wir die Abweichungen von ganzen Zahlen als Beobachtungsfehler behandeln, finden wir für die ganze Reihe als wahrscheinlichen Fehler einer Atomgewichtsbestimmung ± 0.034, d. h. die halbe Anzahl der Abweichungen von ganzen Zahlen liegt in einem Intervalle von 0.068. Führen wir bei den ursprünglichen Atomgewichten dieselbe Rechnung aus, so bekommen wir für den wahrscheinlichen Fehler 0.060, welche Zahl in diesem Falle, wo nur positive Abweichungen vorkommen, das Intervall der halben Anzahl von Abweichungen darstellt. Obwohl die numerischen Abweichungen

der neuen Atomgewichte kleiner sind, haben wir also in der That bei den ursprünglichen die engere Zusammenschliefsung. Die neue Verteilung der Abweichungen stimmt übrigens mit der früheren so genau überein, dafs wir bei einer analogen Berechnung der Wahrscheinlichkeit derselben offenbar eine Gröfse derselben Ordnung bekommen würden, und darin liegt die Bedeutung der Rechnung, da die so gefundenen Atomgewichte von jeder Willkür bei der Annahme einer Einheit unabhängig sind.

V. Die gröfseren Atomgewichte zeigen keine besondere Annäherung an ganze Zahlen.

Wiewohl es nach dem obigen keinem Zweifel unterliegen kann, dafs wir bei den untersuchten 23 Grundstoffen völlig berechtigt sind die ganzen Zahlen, welchen sich die Atomgewichte nähern, als für dieselben wesentlich anzusehen und somit diese ganzen Zahlen N und die Abweichungen der Atomgewichte davon D jede für sich besonders zu untersuchen, so wollen wir jedoch zuerst auch die Atomgewichte der übrigen Grundstoffe etwas näher betrachten.

Wir finden dabei, dafs sich die Überschüsse über ganze Zahlen zwischen den in Hundertteilen der Einheit angegebenen Grenzen folgendermafsen verteilen:

Intervall		00—10	10—20	20—30	30—40	40—50	50—60	60—70	70—80	80—90	90—00
Anzahl Grundstoffe	nach Ostwald	9	6	4	4	4	3	5	2	5	4
	nach Clarke	16	4	2	4	1	5	7	3	2	5

Um die Unsicherheit der Bestimmungen besser zu zeigen, habe ich die Zahlen auch nach der Zusammenstellung von Clarke[1] angeführt. Es zeigt sich allerdings in beiden Zahlenreihen eine bedeutende Anzahl zwischen 00 und 10; das hängt aber ganz einfach davon ab, dafs eine Anzahl unsicherer Atomgewichte auf ganze Zahlen abgekürzt worden sind. So bei Ostwald Co, Te, W, bei Clarke wenigstens Ga, Nb, Rh, Sn, Sb, Te, Sa, Tb, Yb, Pt, Hg.

Unter solchen Umständen ist die Verteilung, wie man sieht, eine ganz gewöhnliche, welche keine Annahme einer besonderen Annäherung an ganze Zahlen veranlassen kann. Es mag jedoch nicht unerwähnt bleiben, dafs mehrere der am genauesten bestimmten

---

[1] *Chem. News* **72**, 180. Report of committee of atomic weights. By F. W. Clarke.

gröfseren Atomgewichte sich unter den Grundstoffen befinden, bei denen die Abweichungen von ganzen Zahlen am kleinsten sind. Wir haben nämlich folgende Reihe:

As	=	75.00	J	=	126.8640
Br	=	79.9628	Cs	=	132.88
Ag	=	107.9376	Pb	=	206.914

Darunter befinden sich besonders die vier von STAS in diesem Gebiete bestimmten Atomgewichte. Daneben können wir auch Se, Mo, Cd, Pt, Tl, Bi anführen. Bis sichere Bestimmungen der Mehrzahl der Atomgewichte vorliegen, sind wir jedoch nicht im stande, aus diesen Zahlen einige Folgerungen zu ziehen.

Die eigentlichen Ursachen, warum sich bei den gröfseren Atomgewichten keine bestimmte Annäherung an ganze Zahlen zeigt, ist aller Wahrscheinlichkeit nach darin zu finden, dafs die oben gefundene Steigerung der Abweichungen mit den Atomgewichten sich bei den gröfseren Atomgewichten fortsetzt, und dafs diese Abweichungen bald nicht mehr im Verhältnis zur Einheit klein werden. Diese Annahme werden wir in der Folge bestätigt finden, indem die Abweichungen der Atomgewichte von bestimmten ganzen Zahlen, so wie sie aus dem regelmäfsigen Verlauf dieser Zahlen hervorgehen, sogar die Gröfse mehrerer Einheiten erreichen können.

Wenn aber eine Annäherung an ganze Zahlen auch wirklich da wäre, so lassen sich bestimmte Gründe angeben, warum wir nicht hoffen können, bei dem gröfseren Atomgewicht dieselbe wiederzufinden. Erstens sind nämlich die der obigen Untersuchung zu Grunde gelegten Bestimmungen der gröfseren Atomgewichte thatsächlich im Mittel weniger genau, als diejenigen der kleineren Atomgewichte, und zweitens ist die rationelle Einheit der Atomgewichte unbekannt. Die Annäherung an ganze Zahlen setzt eine Einheit dieser ganzen Zahlen voraus. Da aber die PROUT'sche Hypothese sich unmöglich erwiesen hat, so würde die Annahme, dafs das Atomgewicht des Wasserstoffs die wirkliche Einheit sei, diesem Grundstoffe eine Ausnahmestellung verleihen, indem nur bei diesem keine Abweichung von ganzen Einheiten sich zeigen würde. Wir müssen der Analogie nach annehmen, dafs die wirkliche Einheit der ganzzahligen Teile der Atomgewichte sich von dem Atomgewicht des Wasserstoffs ein wenig unterscheidet, so dafs wir nicht $H = 1$, sondern $H = 1 + \delta$ zu setzen haben, ebenso wie im allgemeinen die Atomgewichte durch $N + D$ auszudrücken sind. Der Wert von δ hat mit

dem Überschusse 0.00762 bei dem Atomgewicht des Wasserstoffs nichts zu thun, da derselbe ausschliefslich durch die Annahme O = 16 bedingt wird, und ist gegenwärtig nicht zu bestimmen. Die rationelle Einheit der Atomgewichte wird somit auch unbekannt. Eine kleine Veränderung von δ beeinflufst bei den kleineren Atomgewichten die Annäherung an ganze Zahlen, die uns als Ausgangspunkt gedient hat, nur wenig und läfst alle Folgerungen, die aus dieser Annäherung zu ziehen sind, unangefochten. Da aber die Unsicherheit der Atomgewichtszahlen proportional derjenigen der Einheit wachsen mufs, so werden die Abweichungen von ganzen Zahlen bei den gröfseren Atomgewichten bald nicht mehr zu bestimmen sein. Eine Veränderung der Einheit um 0.00762, die z. B. für O den Wert 15.879 einführt, wo die Annäherung an die ganze Zahl 16 noch deutlich zu erkennen ist, würde bei Ag 107.1213 statt 107.9376 ergeben, d. h. bei Abkürzung 107 statt 108, bei Pb 205.349 statt 206.914, also 205 statt 207. Die Abweichungen von ganzen Zahlen bei den jetzt angenommenen Atomgewichten verlieren unter solchen Umständen natürlich ihre Bedeutung gänzlich.

Es geht hieraus hervor, dafs die Ergebnisse der obigen Untersuchung bei den kleinen Atomgewichten durch das Verhalten der gröfseren Atomgewichte in keiner Weise beeinträchtigt werden.

VI. Die kleineren Atomgewichte P bestehen aus zwei Gliedern, einer ganzen Zahl N und einer im Verhältnis zur Einheit kleinen Zahl D, so dafs $P = N + D$.

Dieser Satz ergiebt sich als notwendige Folge der obigen Untersuchung. Denn da die Annäherung an ganze Zahlen nicht zufällig sein kann, so müssen die ganzen Zahlen für die Atomgewichte von wesentlicher Bedeutung sein, d. h. die Atomgewichte P sind Funktionen der ganzen Zahlen N. Von der Form dieser Funktionen können wir gegenwärtig nur wissen, dafs, wenn dieselben nach Potenzen von N entwickelt werden, das Glied N alle anderen überragen mufs. Nennen wir die Summe aller übrigen Glieder D, so haben wir $P = N + D$, wo D natürlich auch als Funktion von N aufzufassen ist.

Wir wollen jetzt die beiden Glieder N und D jedes für sich besonders untersuchen. Bei den kleineren Atomgewichten bekommen wir die N-Werte durch Abkürzung der P-Werte auf ganze Zahlen. Die D-Werte werden dann durch die Differenzen $D = P + N$ be-

stimmt. Diese Berechnung der N- und D-Werte kann jedoch nur als eine vorläufige betrachtet werden. Denn obgleich die P-Werte sich ohne Zweifel ganzen Zahlen nähern, so zeigen die bestimmten Abweichungen bei Mg, Si und Cl, dafs die D-Werte nicht immer klein sind und wir haben keinen Grund anzunehmen, dafs sie nicht auch die Gröfse einer ganzen Einheit erreichen können. In einem solchen Falle würde aber der durch Abkürzung erhaltene N-Wert um eine Einheit fehlerhaft sein. Die folgenden Untersuchungen werden uns uns über diese Fragen nähere Auskunft geben.

VII. Die durch Abkürzung auf ganze Einheiten erhaltenen N-Werte der kleineren Atomgewichte besitzen im allgemeinen bei den Grundstoffen ungerader Valenz die Form $4n-1$, bei den Grundstoffen gerader Valenz die Form $4n$, wo n eine beliebige ganze Zahl ist.

Wir haben nämlich, wenn die Einheit der N-Werte H = 1 ausgeschlossen wird, folgende Werte von N und n:

Grundstoffe ungerader Valenz.

	Li	B	N	Fl	Na	Al
P	7.03	11.01	14.04	19.00	23.06	27.08
N	7	11	14	19	23	27
n	2	3	4	5	6	7
$4n-1$	7	11	15	19	23	27
	P	**Cl**	**K**	**Sc**	**V**	**Mn**
P	31.03	35.45	39.14	44.09	51.21	55.09
N	31	35	39	44	51	55
n	8	9	10	11	13	14
$4n-1$	31	35	39	43	51	55

Grundstoffe gerader Valenz.

	Be	C	O	Mg	Si	S
P	9.10	12.00	16.00	24.38	28.40	32.06
N	9	12	16	24	28	32
n	2	3	4	6	7	8
$4n$	8	12	16	24	28	32
	Ca	**Ti**	**Cr**	**Fe**		
P	40.00	48.13	52.15	56.00		
N	40	48	52	56		
n	10	12	13	14		
$4n$	40	48	52	56		

Wir finden hier unter den 22 Grundstoffen drei Ausnahmen: N mit ungerader Valenz hat $N = 14$, eine gerade Zahl von der Form $4n+2$, statt 15; Sc mit ungerader Valenz hat $N = 44$, eine gerade Zahl von der Form $4n$, statt 43 oder 47; Be mit gerader Valenz hat $N = 9$, ungerade Zahl von der Form $4n+1$, statt 8. Diese Ausnahmen können durch verschiedene Umstände veranlafst sein. Wenn die Gesetze der N-Werte genau sind, so können entweder die D-Werte ungewöhnlich grofs sein (bei Be und Sc ungefähr $+1$, bei N dagegen -1) oder die Atomgewichte können fehlerhaft sein. Bei Be und Sc sind wohl Verunreinigungen mit Grundstoffen gröfseren Atomgewichts nicht ausgeschlossen, bei N dagegen scheint eine derartige Erklärung kaum denkbar, würde aber voraussetzen, dafs man statt N immer eine gleichförmige Mischung desselben mit einem anderen chemisch sehr ähnlichen Stoffe kleineren Atomgewichts untersucht hätte. Wenn wir z. B. bei dem anderen Stoffe ein Atomgewicht $= 3$ voraussetzen, würde eine Beimischung von 8 % das Atomgewicht von 15 bis zu 14.04 erniedrigen. Wir können aber auch annehmen, dafs die gefundene Regelmäfsigkeit der N-Werte nicht überall ihre Gültigkeit behält, sondern z. B. bei den allerersten Grundstoffen eine andere Form besitzt, so dafs es möglich wäre, dafs eine Reihe ungerader Zahlen 1, 3, 5, 7, 9, 11 von einer Reihe gerader 12, 14, 16 gefolgt den Anfang machte. Da wir auf diesem Stadium der Untersuchung für die verschiedenen Möglichkeiten keine bestimmten Gründe anzuführen haben, müssen wir gegenwärtig auf eine Erklärung der Abweichungen verzichten, können aber darum die gefundenen Gesetzmäfsigkeiten nicht als zufällig ansehen. In dem oben angeführten Aufsatz habe ich gezeigt, dafs die Wahrscheinlichkeit der thatsächlichen Verteilung der N-Werte unter den vier Gruppen $4n$, $4n+1$, $4n+2$ und $4n+3$ (oder $4n-1$) über sieben Millionen mal kleiner ist als die wahrscheinlichste Verteilung derselben. Wenn wir das Problem anders formulieren, bekommen wir natürlich andere Werte der Wahrscheinlichkeit. Jedenfalls werden aber dieselben so klein, dafs an einen Zufall gar nicht zu denken ist.

Aufser den erörterten Ausnahmen bemerken wir in den obigen Tabellen auch Lücken, indem wir bei den Grundstoffen ungerader Valenz keine Atomgewichte finden, die den Werten $n = 1$ und $n = 12$ entsprechen. Bei denjenigen gerader Valenz vermifst man solche für $n = 1$, 5, 9, 11. Die zugehörigen N-Werte würden 3 und 47, bezw. 4, 20, 36, 44 sein. Wir können wohl kaum umhin, in der Entdeckung von He und A mit den Atomgewichten He $= 4$,

A = 19.94 eine Bestätigung der Ergebnisse unserer Untersuchungen zu finden, da diese neuen Grundstoffe zwei der leeren Plätze ausfüllen und aufserdem das Atomgewicht von A sich sehr eng einer ganzen Zahl zu nähern scheint. Da die Existenz eines Begleiters von He, dem man den Namen Parhelium beigelegt hat und dessen Atomgewicht wahrscheinlich kleiner als dasjenige des He ist, nicht mehr angezweifelt werden kann, so liegt es sehr nahe, zu vermuten, dafs diesem Grundstoffe das Atomgewicht Pa = 3 zukommt, wodurch noch eine Lücke des obigen Systems ausgefüllt würde. Der Analogie nach würden dann He und A gerade Valenz, Pa ungerade Valenz besitzen. Von den übrigen Lücken, die den *N*-Werten 36, 44 und 47 entsprechen, würde die erste einem höheren Glied der Gruppe des Argons gehören; mit den beiden anderen werden wir uns später beschäftigen.

VIII. Die Eigenschaften der Grundstoffe sind periodische Funktionen der *n*-Werte. Die Länge der grofsen Perioden in *n* ausgedrückt ist 11, in *N* 44.

Um auch die gröfseren Atomgewichte untersuchen zu können, wollen wir die natürliche Annahme machen, dafs die Verteilung der *P*-Werte in *N*- und *D*-Werte auch bei dieser gültig ist. Da aber nach dem Obigen keine bestimmte Annäherung an ganze Zahlen bei den gröfseren Atomgewichten hervortritt, so müssen wir eine neue Methode suchen, um die *N*-Werte derselben zu bestimmen. Es findet sich diese Methode sehr leicht, wenn wir annehmen, dafs die Formen $4n-1$ und $4n$ auch hier ihre Gültigkeit behalten und von den periodischen Eigenschaften der Grundstoffe Gebrauch machen.

Wir werden gleich die gemachten Annahmen einer Prüfung unterwerfen; sie sind in der That Analogieschlüsse, die bei der Ähnlichkeit der Grundstoffe ihre volle Berechtigung haben.

Wenn P_r und P_s die Atomgewichte zweier Grundstoffe sind, die derselben natürlichen Familie, aber verschiedenen Perioden *r* und *s* angehören, so haben wir nach dem obigen bei ungerader Valenz

$$P_r = 4n_r - 1 + D_r, \quad P_s = 4n_s - 1 + D_s,$$

bei gerader Valenz

$$P_r = 4n_r + D_r, \quad P_s = 4n_s + D_s$$

und folglich in beiden Fällen die Differenz der Atomgewichte

$$P_s - P_r = 4(n_s - n_r) + D_s - D_r.$$

Die D-Werte sind unbekannt und ohne Zweifel mit dem Atomgewichte veränderlich. Für den jetzigen Zweck genügt es aber, dafs sie im Verhältnis zu den N-Werten klein sind. Wir können darum voraussetzen, dafs die Differenzen P_s—P_r von $4(n_s—n_r)$ nicht sehr abweichen. Wahrscheinlich sind sie ein wenig gröfser, da die D-Werte mit den Atomgewichten zu wachsen scheinen. Unter den gemachten Annahmen setzen wir also mit hinreichender Annäherung

$$P_s - P_r = 4(n_s - n_r).$$

Nehmen wir weiter an, dafs die N-Werte eine konstante Periode Π besitzen, so wird

$$P_s - P_r = (s - r)\Pi,$$

wo $s—r$ die Anzahl der zwischen P_s und P_r liegenden Perioden bezeichnet; folglich

$$4(n_s - n_r) = (s - r)\Pi$$

oder

$$n_s - n_r = \frac{(s - r)\Pi}{4}.$$

Da $n_s—n_r$ eine ganze Zahl ist, und $s—r$ einen beliebigen Wert 1, 2, 3, . . . annehmen kann, ist diese Relation nur möglich, wenn wir $\Pi = 4p$ haben, wo p eine ganze Zahl ist. Es bedeutet p die Periode der n-Werte, indem $n_s - n_r = (s - r)p$. Wir bekommen also

$$P_s - P_r = 4(s - r)p$$

oder

$$p = \frac{P_s - P_r}{4(s - r)}.$$

Die beiden Annahmen, dafs die N-Werte überall dieselben Formen wie bei den kleineren Atomgewichten besitzen und dafs sie eine konstante Periode haben, können also geprüft werden, indem wir den Wert von p bestimmen. Sie werden bestätigt, wenn wir für p eine konstante ganze Zahl finden. Diese Prüfung mufs natürlich in der Weise ausgeführt werden, dafs wir alle Grundstoffe von Na bis Bi, die in die grofsen Perioden eingereiht werden können, in Rechnung bringen. Nur Mn, dessen höhere Homologen unbekannt sind, Te, dessen Atomgewicht allzu unsicher ist, die Grundstoffe der seltenen Erden von La an und die beiden vereinzelten Th und U werden ausgeschlossen. Wenn die Atomgewichte mit zwei Stellen geschrieben werden, bekommen wir folgendes System von Gleichungen:

Na	$23.06 = P_1$	K	$39.14 = P_8$
Cu*	$63.44 = P_1 + 4\,p$	Rb	$85.44 = P_8 + 4\,p$
Ag*	$107.94 = P_1 + 8\,p$	Cs	$132.88 = P_8 + 8\,p$
Au*	$197.25 = P_1 + 16\,p$	Ca	$40.00 = P_9$
Mg*	$24.38 = P_2$	Sr	$87.52 = P_9 + 4\,p$
Zn*	$65.38 = P_2 + 4\,p$	Ba	$137.04 = P_9 + 8\,p$
Cd*	$112.08 = P_2 + 8\,p$	Sc	$44.09 = P_{10}$
Hg*	$200.36 = P_2 + 16\,p$	Y	$89.00 = P_{10} + 4\,p$
Al*	$27.08 = P_3$	Ti	$48.13 = P_{11}$
Ga	$69.90 = P_3 + 4\,p$	Zr	$90.67 = P_{11} + 4\,p$
In	$113.70 = P_3 + 8\,p$	V*	$51.21 = P_{12}$
Tl*	$204.15 = P_3 + 16\,p$	Nb*	$94.20 = P_{12} + 4\,p$
Si*	$28.40 = P_4$	Ta*	$182.80 = P_{12} + 12\,p$
Ge	$72.32 = P_4 + 4\,p$	Cr*	$52.15 = P_{13}$
Sn*	$118.10 = P_4 + 8\,p$	Mo*	$96.10 = P_{13} + 4\,p$
Pb*	$206.91 = P_4 + 16\,p$	W*	$184.00 = P_{13} + 12\,p$
P*	$31.03 = P_5$	Fe	$56.00 = P_{14}$
As*	$75.00 = P_5 + 4\,p$	Ru	$101.66 = P_{14} + 4\,p$
Sb*	$120.34 = P_5 + 8\,p$	Os	$191.60 = P_{14} + 12\,p$
Bi*	$208.00 = P_5 + 16\,p$	Co	$59.00 = P_{15}$
S	$32.06 = P_6$	Rh	$103.10 = P_{15} + 4\,p$
Se	$79.07 = P_6 + 4\,p$	Ir	$193.18 = P_{15} + 12\,p$
Cl	$35.45 = P_7$	Ni	$58.50 = P_{16}$
Br	$79.96 = P_7 + 4\,p$	Pd	$106.69 = P_{16} + 4\,p$
J	$126.86 = P_7 + 8\,p$	Pt	$194.83 = P_{16} + 12\,p$

Nach der Methode der kleinsten Quadrate ergeben diese Gleichungen

$$p = 11.152 \pm 0.032.$$

Mit anderen Einheiten der Atomgewichte bekommt man natürlich auch andere Werte von p, die damit proportional sind, z. B. für H = 1, O = 15.879

$$p = 11.068 \pm 0.032.$$

Wenn wir uns bei der Rechnung auf die Gruppen beschränken, bei denen die äufsersten Glieder wenigstens drei Perioden voneinander getrennt sind und die unsichersten der Atomgewichte weglassen, bleiben uns die Gleichungen übrig, welche im obigen System mit einem Stern bezeichnet sind. Aus diesen Gleichungen erhält man

mit O = 16 $\quad p = 11.074 \pm 0.020.$

und mit O = 15.879 $\quad p = 10.990 \pm 0.020.$

Dadurch sind die gemachten Annahmen bestätigt, indem der Wert von p sehr wenig und in positiver Richtung von der ganzen Zahl 11 abweicht. Wir setzen also $p = 11$ und $\Pi = 4p = 44$, wodurch die N-Werte aller Atomgewichte einer Gruppe völlig bestimmt werden, wenn der N-Wert eines Gliedes derselben bekannt ist. Es genügt nämlich für jede Periode zum gegebenen Wert die Zahl 44 hinzu zu addieren. Da immer $D = P - N$, können die D-Werte zugleich eindeutig berechnet werden.

Wir wissen, dafs die Eigenschaften der Grundstoffe periodische Funktionen von den Atomgewichten P sind, und haben jetzt gefunden, dafs die Periode in P einer Periode $p = 11$ in n-Werten entspricht; also sind die Eigenschaften der Grundstoffe periodische Funktionen von n.

Die folgenden Tabellen enthalten die Werte von n, P, N und D sämtlicher Grundstoffe, diejenigen der seltenen Erden höheren Atomgewichts ausgeschlossen. Daneben befinden sich zwischen den grofsen Perioden die speziellen Werte von Π, welche später zur Anwendung kommen werden. Die Maxima der Werte von D und Π sind doppelt, die Minima einfach unterstrichen.

(Siehe Tabellen S. 21 und 22.)

Wir haben zuerst einige Bemerkungen in betreff der Aufstellung der Tabellen zu thun. Die N-Werte sind durch die obigen Untersuchungen sicher bestimmt mit Ausnahme derjenigen von Sc, Co, Ni, Cu, nebst den ihnen entsprechenden Grundstoffen der folgenden Perioden. Bei Sc, dessen abgekürztes Atomgewicht 44 zwischen den regelmäfsigen 43 und 47 liegt, kann man entweder 43 als die nächstliegende Zahl wählen oder 47, weil die jedenfalls entstehende Lücke bei $n = 11$ oder $n = 12$ dadurch an denselben Platz ($n = 11$) wie bei den Grundstoffen gerader Valenz fällt. Die Wahl ist übrigens für unseren Zweck ohne gröfsere Bedeutung und wir werden unten beide Annahmen besonders besprechen. Wenn wir die Reihe der N-Werte aus den angegebenen Gründen fortsetzen, bekommen wir für Co, Ni, Cu die Zahlen 59, 60, 63. Für Co und Ni habe ich die beiden ersten als die einzigen möglichen genommen, wodurch die N-Werte der Pt-Metalle auch bestimmt werden. Bei Cu könnte man, um eine formelle Stütze der Anordnung zu gewinnen, dem periodischen System folgen und Cu, Ag, Au in dieselbe Gruppe wie Na mit den N-Werten 23, 67, 111, 199 aufnehmen. Es ist aber auch möglich,

Tabelle I. Grundstoffe ungerader Valenz.

$N = 4n - 1$.

I.	n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		Pa	Li	B	N	Fl	Na	Al	P	Cl	K	Sc
	P	—	7.03	11.01	14.04	19.00	23.06	27.08	31.03	35.45	39.14	44.09
	N	3	7	11	15	19	23	27	31	35	39	43
	D	—	+0.03	+0.01	−0.96	±0.00	+0.06	+0.08	+0.03	+0.45	+0.14	+1.09
	Π						—	42.82	43.97	44.51	46.30	44.91
II.	n	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
		—	V	Mn	Co	Cu	—	Ga	As	Br	Rb	Y
	P	—	51.21	55.09	59.00	63.44	—	69.90	75.00	79.96	85.44	89.00
	N	47	51	55	59	63	67	71	75	79	83	87
	D	—	+0.21	+0.09	±0.00	+0.44	—	−1.10	±0.00	+0.96	+2.44	+2.00
	Π	—	42.99	—	44.10	44.50	—	43.80	45.34	46.90	47.44	49.50
III.	n	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
		—	Nb	—	Rh	Ag	—	In	Sb	J	Cs	La
	P	—	94.20	—	103.10	107.94	—	113.70	120.34	126.86	132.88	138.50
	N	91	95	99	103	107	111	115	119	123	127	131
	D	—	−0.80	—	+0.10	+0.94		−1.30	+1.34	+3.86	+5.88	+7.50
	2Π	—	88.60	—	90.08	89.31	—	90.45	87.66	—	—	—
V.	n	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55
		—	Ta	—	Ir	Au	—	Tl	Bi	—	—	—
	P	—	182.80	—	193.18	197.25	—	204.15	208.00	—	—	—
	N	179	183	187	191	195	199	203	207	211	215	219
	D	—	−0.20	—	+2.18	+2.25	—	+1.15	+1.00	—	–	—

Tabelle II. **Grundstoffe gerader Valenz.**

$N = 4n$.

I.	n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		He	Be	C	O	A	Mg	Si	S	—	Ca	—
	P	4	9.10	12.00	16.00	19.94	24.38	28.40	32.06	—	40.00	—
	N	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40	44
	D	—	+1.10	±0.00	±0.00	−0.06	+0.38	+0.40	+0.06	—	±0.00	—
	H						41.00	43.92	47.01	—	47.52	—
II.	n	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
		Ti	Cr	Fe	Ni	—	Zn	Ge	Se	—	Sr	—
	P	48.13	52.15	56.00	58.50	—	65.38	72.32	79.07	—	87.52	—
	N	48	52	56	60	64	68	72	76	80	84	88
	D	+0.13	+0.15	±0.00	−1.50	—	−2.62	+0.32	+3.07	—	+3.52	—
	H	42.54	43.95	45.66	48.19	—	46.70	45.78	45.93	—	49.52	—
III.	n	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
		Zr	Mo	Ru	Pd	—	Cd	Sn	Te	—	Ba	—
	P	90.67	96.10	101.66	106.69	—	112.08	118.10	125.00	—	137.04	—
	N	92	96	100	104	108	112	116	120	124	128	132
	D	−1.33	+0.10	+1.66	+2.69	—	+0.08	+2.10	+5.00	—	+9.04	—
	$2H$	—	87.90	89.94	88.14	—	88.28	88.81	—	—	—	—
V.	n	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55
		—	W	Os	Pt	—	Hg	Pb	—	—	—	—
	P	—	184.00	191.60	194.83	—	200.36	206.91	—	—	—	—
	N	180	184	188	192	196	200	204	208	212	216	220
	D	—	±0.00	+3.60	+2.83	—	+0.36	+2.91	—	—	—	—

die drei letzteren von Na zu trennen, mit dem sie wenig gemein haben, und von Cu ausgehend ihnen die Werte 63, 107, 195 zu geben. Im ersten Falle hat man eine Lücke bei $n = 16$ ganz so wie bei den geraden Stoffen, im anderen Falle würde dieselbe bei ungeraden Stoffen für $n = 17$ eintreffen. Auch hier ist die Wahl für die folgenden Betrachtungen unwesentlich. Ich habe bei Sc sowie bei Cu die den Atomgewichten nächstliegenden N-Werte 43 und 63 in den Tabellen eingeführt, weil wir dadurch eine vollkommene Übereinstimmung in dem Gang der D-Werte und der H-Werte erreichen.

Nach diesen Bemerkungen über die Anordnung der Tabellen wollen wir zu der näheren Untersuchung derselben übergehen. Wir finden hier zuerst die oben gemachte Erfahrung wieder, dafs in beiden Tabellen bei verschiedenen n-Werten keine entsprechenden Grundstoffe bekannt sind. In der ersten Tabelle sind bei der gewählten Anordnung die Kolumnen, deren N-Werte die Formen 11 m + 1, 11 m + 3 und 11 m + 6 besitzen, in den höheren Perioden leer, ebenso in der zweiten Tabelle diejenigen von der Form 11 m + 5 und die ganzen Gruppen 11 m + 9 und 11 m. Wenn wir die andere mögliche Anordnung bei den Stoffen ungerader Valenz wählen, vermissen wir auch da die Formen 11 m + 5 und 11 m statt 11 m + 6 und 11 m + 1. Unter diesen Gruppen giebt es jedoch zwei, von denen wir ohne weiteres annehmen können, dafs sie nur zufällig leer sind, nämlich diejenigen der Form 11 m + 3, welche die höheren Homologen von Mn, und 11 m + 9, welche die Homologen von A enthalten würde. Dagegen scheinen wir von den beiden Gruppen von Grundstoffen, die in jeder Tabelle noch fehlen, gar nichts zu wissen. Zwei von ihnen würden nach den Tabellen zwischen den Gruppen von Sc und Ti, die beiden übrigen zwischen diejenigen von Cu und Zn gelegen sein, oder, mit der anderen Anordnung von Sc und Cu, die beiden ersten zwischen Ca und Sc, die anderen zwischen Ni und Cu.

Die Schwierigkeit, diese neuen Grundstoffe anzunehmen, wird dadurch noch vermehrt, dafs dieselben das regelmäfsige Steigen und Fallen der Valenzen unterbrechen müssen, da wir z. B. die Reihe Ca, Sc, Ti mit den Valenzen 2, 3, 4 schon vollständig haben und durch die Einführung noch zweier Grundstoffe, der eine ungerader, der andere gerader Valenz, die Verdoppelung zweier der Valenzen erwarten können. Eine weitere Betrachtung bietet uns jedoch auch Mittel, um diese Gründe gegen die neue Anordnung der Grundstoffe zu

entkräften. Erstens fallen nämlich in jeder Periode die beiden hier erörterten Grundstoffe in eine Gruppe, von der wir schon in einer der Perioden einen Überflufs besitzen. Es hat nämlich seit Aufstellung des periodischen Systems immer Schwierigkeiten bereitet, die Metalle der sog. seltenen Erden einzureihen. Diese Schwierigkeit scheint durch die neugewonnenen Plätze im System in ungesuchter Weise gehoben zu sein, indem Ce mit dem Atomgewichte 140.23 in der Gruppe 11 m mit $n = 33$, $N = 132$, $D = 8.23$ seinen Platz fände, und die beiden Bestandteile des Di in den folgenden Gruppen eingereiht werden könnten. Hier ist jedoch alles noch zu unsicher, und in den übrigen Perioden wissen wir von dergleichen Grundstoffen nichts. Es verdient aber bemerkt zu werden, dafs unter den Metallen, welche die nebenliegenden Plätze im System einnehmen, mehrere zu den seltensten und am spätesten entdeckten aller Grundstoffe gehören. Wir haben nämlich darunter Sc, Ga, Y, In, Tl neben den obengenannten La, Ce, Di. Der Analogie nach würde es darum eher zu erwarten sein, dafs in diesen Gruppen neue Stoffe noch zu finden sind, als in den übrigen, die achte Gruppe vielleicht ausgenommen. Dafs die Atomgewichte in dem genannten Bezirke Sc bis Ti, weniger eng aufeinanderfolgen als sonst, ist ja übrigens gerade einer der Gründe der neuen Anordnung. Betrachten wir dann weiter die oben bemerkte Unterbrechung der regelmäfsigen Änderung der Valenzen, so ist dabei zuerst zu erinnern, dafs die ununterbrochene Regelmäfsigkeit allerdings nur in den ersten Reihen des Systems zur Geltung kommt. Schon von Cr an tritt eine deutliche Störung derselben ein, indem die ganze Reihe Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn in ihren stärksten Verbindungen die Valenz zwei zeigen. Die Unzulänglichkeit der Aufstellung einer schrittweisen Änderung der Valenz um ganze Einheiten, als für die Anordnung der Grundstoffe mafsgebend, tritt aber besonders in der achten Gruppe hervor, sowohl bei Fe, Co, Ni als bei den Pt-Metallen. Ebenso finden wir aufser Cu mit den Valenzen 1 und 2, Au mit 1 und 3, wo 3 die kräftigere ist, Hg mit 1 und 2, Ti mit 1 und 3, Pb mit 2 als die unstreitig wichtigste, Bi ebenso mit 3. Wie ich schon früher gezeigt habe,[1] wird aber die periodische Veränderung des Sättigungsvermögens mit dem Atomgewichte durch diese scheinbaren Abweichungen in keiner Weise beeinträchtigt. Man mufs nur zugeben, dafs bei dieser Eigenschaft wie bei allen übrigen,

[1] Mättningskapacitet och atomvigt. (*Öfversigt af K. Vet. Akad. Förhandl.* [1885], No. 7.

die zum Gegenstand einer genaueren Untersuchung gemacht worden sind, die Natur des periodischen Wechsels gar nicht so einfach ist, wie man zuerst angenommen hat.

In betreff der anderen Grundstoffe, die an der Seite der Cu-Gruppe ihre Plätze haben würden, können wir uns der mangelnden Übereinstimmung zwischen Na und der Cu-Gruppe erinnern, die vielleicht auf zwei verschiedene Gruppen hindeutet. Vor die Cu-Gruppe wurde das Einführen noch einer Gruppe von Grundstoffen am wenigsten auffallen, weil die achte Gruppe durch ihre drei Glieder schon als eine Ausnahme hervortritt.

Aus dem Gesagten geht jedenfalls hervor, dafs die vorgeschlagene Anordnung der Grundstoffe mit dem periodischen System keineswegs in Widerspruch zu geraten braucht. Obgleich aber die obige Kritik durch mögliche Einwendungen wenigstens um einen Teil ihrer Bedeutung beraubt sein mufs, so würde es jedoch bedenklich erscheinen an den Formen der N-Werte für die ganze Reihe der Grundstoffe festzuhalten, wenn wir nicht unser System auch von anderen Seiten bestätigt fänden. Denn wiewohl die Formen $4n-1$ und $4n$ der N-Werte eine kräftige Stütze darin besitzen, dafs ungerade N-Werte Grundstoffen ungerader Valenz, und gerade N-Werte Grundstoffen gerader Valenz entsprechen, so tragen doch dieselben kein solches Gepräge von Einfachheit, dafs sie eben dadurch als besonders wahrscheinlich gelten. Man würde immer fragen, warum die Formen $4n+1$ und $4n+2$ nicht auch vertreten sind. Diese Frage wollen wir dadurch zu beantworten suchen, dafs wir die N-Werte der Atomgewichte in eine Form bringen, die an Einfachheit nichts zu wünschen übrig läfst. Die Untersuchung der D-Werte wird aber über das System zu entscheiden haben: mit einer unregelmäfsigen Reihe von D-Werten mufs es jede Bedeutung verlieren, mit einem deutlich erkennbaren Gesetz derselben mufs wiederum jeder Zweifel von der Realität der beiden Glieder N und D weichen.

IX. Wenn wir mit M die Ordnungszahl eines Grundstoffes bezeichnen, so besitzen die Grundstoffe mit ungeradem M ungerade Valenz und ungerade N-Werte der Form $2M+1$, die Grundstoffe mit geradem M gerade Valenz und gerade N-Werte der Form $2M$.

Wir haben nämlich, wenn H ausgeschlossen und ein Grundstoff mit dem Atomgewichte 3 als 1 bezeichnet wird, ganz so wie oben:

Grundstoffe ungerader Valenz.

M	1	3	5	7	9	11	13
$2M+1$	3	7	11	15	19	23	27
	Pa?	Li	B	N	Fl	Na	Al
N	?	7	11	(14)	19	23	27
M	15	17	19	21	23	25	27
$2M+1$	31	35	39	43	47	51	55
	P	Cl	K	Sc	—	V	Mn
N	31	35	39	(44)	—	51	55

Grundstoffe gerader Valenz.

M	2	4	6	8	10	12	14
$2M$	4	8	12	16	20	24	28
	He	Be	C	O	A	Mg	Si
N	4	(9)	12	16	20	24	28
M	16	18	20	22	24	26	28
$2M$	32	36	40	44	48	52	56
	S	A_2	Ca	—	Ti	Cr	Fe
N	32	?	40	—	48	52	56

A_2 bezeichnet hier das erste Homologe von Argon. Übrigens ist die Anordnung ganz dieselbe wie oben. Wenn wir statt der speziellen Ordnungszahlen n der ungeraden und geraden Grundstoffe die einfachen Ordnungszahlen M der natürlichen Reihe der Grundstoffe einführen, haben wir nämlich bei den Grundstoffen ungerader Valenz:

$$M = 1, 3, 5, 7, \ldots \text{ statt } n = 1, 2, 3, 4, \ldots,$$

also

$$M = 2n - 1 \text{ und } N = 4n - 1 = 4.\frac{M+1}{2} - 1 = 2M + 1,$$

bei den Grundstoffen gerader Valenz:

$$M = 2, 4, 6, 8, \ldots \text{ statt } n = 1, 2, 3, 4, \ldots,$$

also

$$M = 2n \text{ und } N = 4n = 4.\frac{M}{2} = 2M.$$

Es ist weiter zu bemerken, dafs auch H in der Reihe der ungeraden Stoffe einen Platz bekommt, wenn wir für M den Wert 0 einführen, denn $2M + 1 = 1$, wenn $M = 0$.

Man wird wohl kaum verneinen können, dafs wir es hier mit einer Regelmäfsigkeit zu thun haben, die das echte Gepräge eines

Naturgesetzes trägt und durch eine Einfachheit ausgezeichnet ist, wie man sie eben bei den ersten Bausteinen der Natur erwarten kann.

X. Die D-Werte der Atomgewichte sind periodische Funktionen der Ordnungszahlen n der Grundstoffe. Sie besitzen bei den Grundstoffen gerader sowie ungerader Valenz in jeder der grofsen Perioden zwei Maxima, das zweite gröfser als das erste, und zwei Minima, welche folgendermafsen verteilt sind:

Grundstoffe	Maxima in den Gruppen	Minima in den Gruppen
Ungerader Valenz	$11m+5$, $11m+10$ oder $11m$	$11m+2$, $11m+7$ oder $11+8$
Gerader Valenz	$11m+3$ oder $11m+4$, $11m+10$	$11m+1$, $11m+6$.

Die Maxima sind in den Tabellen doppelt, die Minima einfach unterstrichen.

Sowohl Maxima als Minima fallen also in der ersten Tabelle im allgemeinen einen Schritt weiter nach links als in der zweiten. Wenn aber die Sc- und Cu-Gruppen die anderen möglichen Plätze einnehmen, wird die Übereinstimmung in der Lage der Maxima und Minima in beiden Tabellen vollständig. Die D-Werte entsprechender Grundstoffe, sowie die Amplituden der periodischen Funktion wachsen im allgemeinen mit den N-Werten. Die Periode stimmt mit derjenigen aller anderen Eigenschaften der Grundstoffe überein. Dagegen weicht sie, wie auch sonst gewöhnlich ist, bei den kleineren Atomgewichten ab. Die Periodizität zeigt sich hier nur als eine Andeutung und ist bei dem sehr kleinen D-Werte nicht sicher zu erkennen. Es wäre zu erwarten, dafs die Länge der Periode in N ausgedrückt 16 sei.

Das Dasein einer bestimmten Periodizität der D-Werte geht aus den Tabellen unzweideutig hervor. Doch scheint es nötig, einer Einwendung, die gegen dieselbe gemacht werden kann, zu begegnen. Man könnte nämlich denken, dafs diese Periodizität nur scheinbar und durch die gewählte Anordnung der Grundstoffe entstanden sei. Vergleichen wir miteinander zwei Reihen von Zahlen, bei denen die Differenzen der successiven Glieder in der ersten Reihe gröfser sind als in der zweiten, so wachsen die Differenzen entsprechender Glieder der beiden Reihen immer mehr, nehmen aber plötzlich ab,

wenn wir bei der Vergleichung ein Glied der zweiten Reihe überspringen. Wenn diese Lücken regelmäfsig folgen, bekommen wir eine Art von Periodizität, die der hier gefundenen sehr ähnlich ist. Wir müssen uns aber zuerst erinnern, dafs die Lücken, welche die Periodizität bedingen würden, gar nicht willkürlich gewählt worden sind, sondern unstreitig aus der Periodizität der Grundstoffe und der gefundenen Gesetzmäfsigkeit der N-Werte der kleineren Atomgewichte folgen, und dafs diese an und für sich wohl begründete Gesetzmäfsigkeit durch die Entdeckung von A und He an Wahrscheinlichkeit aufserordentlich gewonnen hat. Der besprochene Einwand kann aber dadurch bestimmt widerlegt werden, dafs wir eine ganz ähnliche Periodizität der Atomgewichte unabhängig von der Teilung in N- und D-Werte zeigen können. Betrachten wir nämlich die mit Π bezeichneten Werte der Periode, welche einfach Differenzen zwischen den über und unter denselben stehenden Atomgewichten sind, so finden wir von Mg an gerechnet einen periodischen Wechsel, der mit demjenigen der nächst unten befindlichen D-Werte im allgemeinen vollständig übereinstimmt, indem die Maxima und Minima in beiden Fällen bei denselben Grundstoffen eintreffen. Nur in Tabelle II trifft man eine Verschiebung eines Minimums der Π-Werte an, das sich zwischen Ge und Sn statt zwischen Zn und Cd befindet. Der letzten Doppelwerte von Π, welche sich von der Periode III über die unbekannte Periode IV bis zu den Grundstoffen der Periode V erstrecken, erlauben keine sichere Vergleichung mit den übrigen. Zwischen Nb — Ta und Mo — W befinden sich doch jedenfalls die zu erwartenden Minima.[1]

Bei dieser Darstellung bin ich dem Gange meiner Untersuchungen einfach gefolgt. Wir können aber jetzt die Sache von einem anderen Gesichtspunkte sehen. Die Periodizität der Π-Werte ist eine von jeder Annahme über den Bau der Atome unabhängige Thatsache. Wenn aber die Atomgewichte aus N- und D-Werten bestehen, so haben wir $\Pi = P_2 - P_1 = N_2 + D_2 - N_1 - D_1 = 44 + D_2 - D_1$. Damit Π eine periodische Funktion sei, mufs $D_2 - D_1$, d. h., wie man gleich ersieht, D_1 und D_2 oder im allgemeinen D periodisch sein, und, da immer $D_2 > D_1$, mufs der Gang der Funktion, so wie wir gefunden haben, mit demjenigen der nachfolgenden Periode am besten übereinstimmen. Da aber

[1] Siehe weiter am Ende dieses Aufsatzes „Die neuesten Atomgewichtsbestimmungen“.

der Gang der D-Werte, wie man durch Versuche findet, nur bei den oben gegebenen N-Werten mit den Π-Werten übereinstimmt, so müssen diese N-Werte im allgemeinen richtig sein.

Wie es sich auch mit der Erklärung der einzelnen Abweichungen, der Lücken im System und der scheinbaren Diskontinuität zwischen kleineren und gröfseren Atomgewichten verhalten mag, so steht es jedenfalls fest, dafs wir auf zwei verschiedenen Wegen dieselbe Periodizität der Atomgewichte gefunden haben, und es kann nicht in Zweifel gezogen werden, dafs diese Periodizität, welches auch ihr Ursprung sei, thatsächlich existiert. Die Wahrscheinlichkeit der vorigen Entwickelungen wird dadurch noch mehr erhöht, vor allem die Berechtigung, die N- und D-Werte der Atomgewichte voneinander zu trennen. Es würde hier möglich sein, die gewonnenen Resultate durch die Übereinstimmung der Periodizität der Atomgewichte mit derjenigen der übrigen periodischen Eigenschaften der Grundstoffe noch weiter zu bestätigen.[1] Eine nähere Untersuchung dieser Fragen würde uns aber allzuweit führen und wird besser in einer allgemeinen Behandlung des periodischen Systems, mit der ich längst beschäftigt bin, ihren Platz finden.

XI. Bei Untersuchungen über das periodische System müssen die Ordnungszahlen der Grundstoffe anstatt der Atomgewichte als unabhängige Veränderliche benutzt werden.

Unter unabhängigen Veränderlichen versteht man eine Gröfse, die entweder alle möglichen Zahlenwerte annehmen kann, oder wenigstens eine bestimmte Art davon, wie z. B. die positiven ganzen Zahlen. Wenn wir die Eigenschaften der Grundstoffe als Funktionen der Atomgewichte ausdrücken, wissen wir von dieser Unabhängigkeit nichts, denn das Atomgewicht kann nur ganz bestimmte Werte annehmen, welche nach einem ziemlich komplizierten Gesetz verteilt sind, und die uns aufserdem nur annähernd bekannt sind. Nach dem obigen sind aber sowohl die Atomgewichte wie die übrigen Eigenschaften der Grundstoffe periodische Funktionen ihrer Ordnungszahlen und diese Ordnungszahlen erfüllen alle Forderungen auf eine wirklich unabhängige Veränderliche, indem dieselben alle beliebigen Werte unter den positiven ganzen Zahlen annehmen können. Dadurch werden wir in den Stand gesetzt, jede Eigenschaft unabhängig von allen übrigen zu untersuchen.

[1] „Die Gesetze der Atomgewichtszahlen", S. 16.

Die besondere Eigenschaft der Atomgewichte, annäherungsweise eine arithmetische Reihe zu bilden, hat die Aufstellung des periodischen Systems in seiner gegenwärtigen Form ermöglicht. Bei der weiteren Entwickelung desselben haben sich aber unüberwindliche Schwierigkeiten gezeigt, indem die Funktionen allzu komplizierter Art werden.[1] Wenn nämlich M die Ordnungszahl, P das Atomgewicht und Q eine beliebige Eigenschaft der Grundstoffe bezeichnet und F, F_1, F_2 periodische Funktionen sind, so würde man bisher für Q eine Gleichung der Form $Q = F(P)$ aufgestellt haben. Da aber nach dem obigen die ursprünglichen Relationen $P = F_1(M)$ und $Q = F_2(M)$ zu schreiben sind, so hat man in der früheren Gleichung das Resultat einer Elimination von M zu sehen, welches, wenn F_1 und F_2 noch so einfach sind, sehr verwickelt werden kann. Für die weitere Entwickelung des Systems war es notwendig, die Natur der Atomgewichte näher zu kennen und es ist dies der Zweck, welchen wir in den obigen Studien verfolgt haben.

XII. Der Wasserstoff nimmt eine Ausnahmestellung aufserhalb der Reihe der übrigen Grundstoffe ein.

Der Wasserstoff kann nach IX. weder unter den Grundstoffen ungerader, noch unter denen gerader Valenz regelmäfsig eingereiht werden. In der ersten Reihe würde sein N-Wert der Ordnungszahl 0 entsprechen, was aber unregelmäfsig ist, da alle übrigen Grundstoffe dieser Reihe ungerade Ordnungszahlen besitzen. Bei den Stoffen gerader Valenz kann der Wasserstoff gar keinen Platz finden. Die Einheit hat die Form $4n+1$ und weder $4n-1$ noch $4n$.

Wir kennen eine andere hiermit übereinstimmende Eigenschaft des Wasserstoffs, auf die ich früher die Aufmerksamkeit gerichtet habe.[2] Das einfache Linienspektrum des Wasserstoffs besteht nämlich aus nur einer Serie von Linien, während bei allen übrigen untersuchten Spektren mindestens drei Serien vorkommen, welche wahrscheinlich immer mindestens dreifach sind.

Aufserdem ist es wohlbekannt, dafs der Wasserstoff in seinen Eigenschaften fast immer die äufserste Stellung einnimmt und in seinen Verbindungen ebenso gut die Rolle des stärksten positiven,

[1] Man siehe Rydberg, „Om grundämnenas periodiska system“ (*Bih. t. Sv. Vet. Akad. Handl.* [1885] **10**, No. 2).

[2] „Recherches sur la constit. des spectres etc.“ (*Sv. Vet. Akad. Handl.* [1890] **23**, No. 11, S. 139).

wie die der stärksten negativen der übrigen Grundstoffe vertreten kann.

Für die weitgehenden Folgerungen, welche aus den Eigenschaften der Atomgewichte und der besonderen Stellung des Wasserstoffs gezogen werden können, ist in diesem Studium der Atomgewichtszahlen nicht der Platz. Sie müssen in Zusammenhang mit der allgemeinen Theorie der Materie und der Gravitation behandelt werden.

Die „Zwillingselemente“. Unter den in meiner früheren Publikation über die Atomgewichte erwähnten Regelmäfsigkeiten hat LORENZ von neuem gefunden und bestätigt, dafs es eine bedeutende Anzahl Grundstoffe giebt, deren (abgerundete) Atomgewichte sich um 4 oder ein Multiplum von 4 unterscheiden, und welche eine Reihe ungerader und eine Reihe gerader Zahlen bilden, deren entsprechende Glieder sich um eine Einheit unterscheiden.[1] Da aber die übrigen Thatsachen, von denen wir uns bei den obigen Untersuchungen leiten liefsen, wie der Zusammenhang mit den Valenzen, die bestimmte Annäherung an ganze Zahlen oder die periodischen Eigenschaften der Grundstoffe nicht mit in Rechnung gebracht worden sind, so könnten aus diesen vereinzelten Beobachtungen keine weiteren Schlüsse gezogen werden. LORENZ legt aber das gröfste Gewicht auf eine andere Eigentümlichkeit, auf die er zuerst die Aufmerksamkeit gelenkt hat, dafs nämlich diejenigen Grundstoffe, deren Atomgewichte sich höchstens um 1.4 Einheiten unterscheiden, immer den obenerwähnten beiden Reihen angehören und eine besondere Ähnlichkeit miteinander zeigen. Diese Paare werden von ihm „Zwillingselemente“ genannt.

Betrachten wir diese Zwillingselemente etwas näher, so finden wir, dafs unter den zuerst angeführten mehrere in der That schon längst als besonders ähnlich miteinander zusammengestellt worden sind. B und C, Na und Mg, Al und Si, P und S, K und Ca, V und Ti, Mn und Fe, Co und Ni können als natürliche Paare angesehen werden. Man könnte aber auch O und Fl, die nach der fraglichen Regel nicht zusammengehören, miteinander zusammenstellen, ebenso Mg und Al, Ti und V, Cr und Mn, Fe und Co. Schon hierdurch wird die Bedeutung der Zwillingseinteilung ein wenig unsicher, denn von den 24 Grundstoffen bis Ni (H ausgenommen) treten nur 16 überhaupt als Zwillinge auf. Gehen wir aber weiter,

[1] „Die Gesetze der Atomgewichtszahlen“, S. 5—10.

so wird es bald sehr schwierig, der Fortsetzung dieser Einteilung zu folgen; denn bei allen übrigen 45 Grundstoffen giebt LORENZ nur 6 vollständige Zwillingspaare an, nämlich Se—Br, Pd—Ag, Sn—Sb, J—Te, Ta—W, Pb—Bi. Unter diesen erfüllen wohl Se—Br und J—Te kaum die Bedingungen für Zwillingspaare, wenn wir dabei eine ausgeprägte chemische Ähnlichkeit verlangen, und bei Sn—Sb ist die Atomgewichtsdifferenz wenigstens unsicher. Auch Pb—Bi scheint künstlich, da man sonst gewöhnlich Pb mit Tl zusammenstellt. Die gröfste Schwierigkeit liegt jedoch in der bedeutenden Anzahl von bekannten Grundstoffen einerseits, die in dieses System nicht einzureihen sind, und von unbekannten Stoffen andererseits, die dabei vorausgesetzt werden müssen. Wir können somit bei den Grundstoffen, die nach Ni folgen, keinen Grund finden, um eine Zwillingseinteilung nach den von LORENZ aufgestellten Gründen durchzuführen. Betrachten wir aber die obigen beiden Tabellen I und II, so sehen wir, dafs die Zwillingselemente von LORENZ durch denselben Wert von n ausgezeichnet sind und dafs ihre N-Werte sich um eine Einheit unterscheiden. Mit dieser Definition bekommen wir auch unter den folgenden Grundstoffen eine ganze Reihe gröfstenteils neuer Zwillingspaare, darunter die sehr auffallenden Nb—Mo, Rh—Pd, Ta—W, Ir—Pt und Tl—Pb, welche oft zusammengestellt werden.

Indessen scheint es nicht zweifelhaft, dafs die Erklärung der besonderen Ähnlichkeit verschiedener Grundstoffe eine andere ist. Wenn die Eigenschaften der Grundstoffe als Funktionen ihrer Ordnungszahlen (oder Atomgewichte) ausgedrückt werden, so zeigen eine grofse Anzahl derselben einen sehr ähnlichen Gang und die Maxima und Minima der Funktionen entfallen auf dieselben Grundstoffe. In der Nähe dieser Punkte hat die erste Derivirte der Funktion die numerisch kleinsten Werte, d. h. die Eigenschaften wechseln am wenigsten. Daher kommt es, dafs die hier gelegenen Grundstoffe in den meisten Beziehungen miteinander übereinstimmen und darum auch regelmäfsig zusammengestellt werden. Diese Ähnlichkeit kann sich unabhängig von den Atomgewichtsdifferenzen zwischen mehreren aufeinanderfolgenden Grundstoffen zeigen, wie z. B. bei den Fe- und den Pt-Metallen. Ich kann aber hier nicht näher auf diese Fragen eingehen.

Das Atomgewicht des Tellurs. Durch die Erkenntnis der Periodizität der D-Werte wird auch eine befriedigende Erklärung der nach gewöhnlicher Vorstellung abnormen Gröfse des Atom-

gewichts von Te ermöglicht. In den obigen Untersuchungen habe ich, um konsequent zu sein, die von OSTWALD gewählte BRAUNER'sche Zahl Te = 125 beibehalten. Durch die Übereinstimmung aller übrigen, sowohl neueren wie älteren Bestimmungen scheint es jedoch bewiesen zu sein, dafs wir das Atomgewicht des Te wieder in die Nähe von 128 setzen müssen. Es ist in der That nicht zu verteidigen, dafs man, den direkten Beobachtungen entgegen, der unbestimmten Vorstellung einer gewissen Gesetzmäfsigkeit gefolgt ist. Als Mittel der verschiedenen Bestimmungen nehme ich die Zahl 127.7, welche bei den älteren ein etwas geringeres Gewicht voraussetzt.

Es ist wohl kaum nötig zu bemerken, dafs der Verlauf aller bekannten Eigenschaften so entschieden für diejenige Stellung sprechen, welche seit Aufstellung des periodischen Systems dem Te angewiesen worden ist, dafs wir Vorschläge, wie das Versetzen des Te in eine achte Gruppe nach J kaum zu erwähnen brauchen. Dessenungeachtet stöfst die anomale Ordnung der Atomgewichte von Te und J (127.7 gröfser wie 126.8640) immer zurück, und wenn man auch die Möglichkeit hat, die Genauigkeit der Bestimmungen wie zuvor in Zweifel zu ziehen und z. B. das Vorhandensein unbekannter Verunreinigungen vorauszusetzen, so befriedigt es jedoch mehr, zeigen zu können, dafs eine veränderte Ordnung der Atomgewichte mit dem System nicht unvereinbar zu sein braucht, sondern gerade in den höheren Perioden und bei den Grundstoffen grofser chemischer Intensität als nicht unwahrscheinlich erwartet werden kann. Wir haben gesehen, dafs die Grundstoffe zwei verschiedene Reihen, die ungerade und die gerade bilden, und dafs die D-Werte in beiden Fällen die Gröfse mehrerer Einheiten erreichen können. Diese D-Werte haben in den beiden Reihen im grofsen und ganzen einen übereinstimmenden Gang, ohne jedoch völlig parallel zu verlaufen. Die Amplitude der periodischen Funktion zeigt sich nämlich bei den Grundstoffen gerader Valenz entschieden gröfser als bei derjenigen ungerader Valenz, wie aus einer näheren Vergleichung der Tabellen I und II deutlich hervorgeht.

Wir wollen jetzt die allgemeinen Bedingungen einer Umkehrung der Gröfsenordnung der Atomgewichte im periodischen System näher untersuchen. Es seien $P_1 = N_1 + D_1$ und $P_2 = N_2 + D_2$ die Atomgewichte zweier im System unmittelbar aufeinanderfolgender Grundstoffe, deren Ordnungszahlen M und $M+1$ sind. Dann ist nach IX

a) für ungerades M, gerades $M+1$ $(n_1 = n_2)$

$N_1 = 2M + 1$, $N_2 = 2(M+1)$, $N_2 - N_1 = 1$.

Damit $P_1 > P_2$, müssen wir dann $N_1 + D_1 > N_2 + D_2$ haben und die gesuchte Bedingung wird folglich $D_1 > D_2 + 1$.

Da aber, wie oben bemerkt wurde, bei gleichem n D_2 gröfser ist wie D_1, so kann ein solcher Fall, nach den gegenwärtigen Atomgewichtsbestimmungen zu urteilen, nicht vorkommen.

b) Für gerades M, ungerades $M + 1$ ($n_2 = n_1 + 1$) haben wir

$$N_1 = 2M, \quad N_2 = 2(M+1)+1, \quad N_2 - N_1 = 3,$$

und wir bekommen $P_1 > P_2$, wenn $N_1 + D_1 > N_2 + D_2$, d. h. wenn $D_1 > D_2 + 3$.

Gegen das Vorkommen eines solchen Falles haben wir keine Gründe anzuführen. Denn eine Berechnung (nach den Tab. I und II) der Differenz $D_1 - D_2$ bei den an Te und J grenzenden Grundstoffen ergiebt mit Te = 127.7 folgende Werte

	$D_1 - D_2$		$D_1 - D_2$		$D^1 - D_2$
Ge—As	0.32	Se—Br	2.11	Sr—Y	1.52
Sn—Sb	0.76	Te—J	3.84	Ba—La	1.54
Pb—Bi	1.91	—	—	—	—

Wenn wir nach RICHARDS die Atomgewichte Sr = 87.66 und Ba = 137.44 einführen, so bekommen wir Sr — Y = 1.66 und Ba — La = 1.94.

Die Werte von $D_1 - D_2$ wachsen deutlich in jeder Gruppe mit den Ordnungszahlen der Grundstoffe und zeigen für die mittlere Gruppe ein Maximum. Wenn wir dagegen Te = 125 nehmen, so wird für Te — J $D_1 - D_2 = 1.14$. Diese Zahl pafst nicht in die obige Tabelle, sondern würde der Analogie nach eine Verminderung der entsprechenden Zahl bei Se — Br fordern, d. h. eine Verminderung des Atomgewichts von Se. Wir gelangen also zu der Folgerung, dafs der Wert Te = 127.7 besser wie der Wert Te = 125 mit den Atomgewichten der angrenzenden Grundstoffe übereinstimmt.

Übrigens erscheint die Differenz der D-Werte bei Ba — La auch mit dem neuen Atomgewicht von Ba zu klein und der D-Wert von La zu grofs. Die Untersuchungen von SCHÜTZENBERGER scheinen einen niedrigeren Wert des Atomgewichts von La zu versprechen, und vielleicht werden wir auch hier einem mit dem obigen analogen Fall begegnen. Dasselbe wird man noch mehr in den folgenden Perioden erwarten können, wo die D-Werte und ihre Differenzen nach den gegebenen Zahlen zu beurteilen immer gröfsen werden.

Die neuesten Atomgewichtsbestimmungen. Bei den obigen Untersuchungen habe ich die Atomgewichte nach OSTWALD kon-

sequent beibehalten, um jede Verdächtigung, die mit dem System am besten übereinstimmenden Zahlenwerte vorgezogen zu haben, von vornherein auszuschliefsen. Jetzt sind uns aber die neueren Bestimmungen um so mehr willkommen, weil wir durch dieselben in den Stand gesetzt werden, die oben gefundenen Regelmäfsigkeiten zu prüfen. Wenn das System richtig ist, so müssen nämlich mit der genaueren Kenntnis der wirklichen Atomgewichte die oben bemerkten Abweichungen allmählich verschwinden. Wie wollen die neuen Atomgewichtsbestimmungen, welche wir im Zusammenhange mit den älteren angeführt haben, mit den Ergebnissen unserer Untersuchungen vergleichen.

Die Grundstoffe Be, N und Sc, welche von den Regeln VII und IX abweichen, sind alle drei von neuem untersucht worden. Bei Be und N hat man dabei die älteren Angaben bestätigt. Doch liegt die neue Zahl Be = 9.051 der Einheit näher als zuvor. Vom Sc haben wir nur eine vorläufige Angabe von Delafontaine, dafs Sc < 44. Wir erwarten, dafs Sc nicht viel höher als 43 gefunden werden wird.

Von den bei den D-Werten bemerkten Unregelmäfsigkeiten verschwinden mehrere, wenn wir die neuen Bestimmungen einführen. Mit La = 135 bekommen wir La − Y = 46.0 und D(La) = 4.0, wodurch die entsprechenden Maxima von Π und D von der Gruppe $11\,m$ nach $11\,m + 10$ verschoben werden und also in die Periode III der Tabelle I auf denselben Platz fallen wie in der Periode II und der Tabelle II. Ebenso bekommen wir mit dem Wert Bi = 208.898, D(Bi) = 1.90, ein Minimum bei Tl ganz so wie bei Ga und In. Die Neubestimmungen der übrigen Grundstoffe ungerader Valenz, B, Fl, Cu, Y, Rh, Ir, Au, Tl führen keine wesentlichen Veränderungen herbei. Eine Erniedrigung des Atomgewichts von B bis 10.9 oder vielleicht 10.8 giebt der Annahme eines Minimums der D-Werte bei N erhöhte Wahrscheinlichkeit. Mit Cu = 63.604 tritt das dabei gelegene Maximum deutlicher hervor. Die Unregelmäfsigkeit der Werte von $2\,\Pi$ zwischen den Perioden III und V wird nicht beseitigt. Man würde nach Analogie der geraden Stoffe bei Rh, In und Bi erhöhte Atomgewichte erwarten, ungefähr Rh = 103.9, In = 115, Bi = 210.

Gehen wir zur Tabelle II über, so haben wir zuerst Neubestimmung der Atomgewichte von Mg und Cr, welche auf eine Verminderung der Abweichungen von ganzen Zahlen hindeuten, übrigens von den älteren Zahlen zu wenig abweichen, um für unseren Zweck von Bedeutung zu sein. Ebenso haben die muster-

haften Arbeiten von RICHARDS über die Atomgewichte von Zn, Sr und Ba die früheren Zahlenwerte hauptsächlich bestätigt, in allen Fällen aber, auch bei Cu, höhere Werte wie zuvor gegeben. Die grofsen D- und Π-Werte der Ca-Gruppe wurden dadurch noch mehr erhöht. Der als eine wirkliche Ausnahme hervortretende D-Wert von Zn bleibt unverändert und scheint nur durch eine Änderung der N-Werte erklärt werden zu können. Dann würden wir bei Zn $N = 64$, $D = 1.60$ haben und ein Maximum der D-Werte, welches dem ersten Maxima bei Be und Mg—Si entsprechen würde. In beiden Tabellen scheinen die Maxima und Minima der ersten Periode in Gruppen mit kleineren n-Werten zu fallen als in den folgenden. Vom Te ist schon ausführlich gesprochen worden. Wir haben hier nur hinzuzufügen, dafs, wenn Te = 127.7 ist, der Wert von Π Te − Se = 48.63 mit dem nachfolgenden Ba − Sr = 137.44 − 87.66 = 49.78 viel besser zusammensteht als der frühere.

Die neuen Werte von Pd, W und Os gehen ganz bestimmt in die erwartete Richtung und geben dadurch eine sehr kräftige Bestätigung der regelmäfsigen Periodizität der D-Werte. Mit dem von SEUBERT angegebenen Mittel der Neubestimmungen von Mo bekommen wir nämlich folgende veränderten Werte von D und 2Π:

	Mo	Ru	Pd	—	Cd	Sn
P	96.01	101.66	105.71	—	112.08	118.10
D	+0.01	+1.66	+1.71	—	+0.08	+2.10
2Π	88.80	89.14	89.12	—	88.28	88.81
	W	Os	Pt	—	Hg	Pb
P	184.81	190.80	194.83	—	200.36	206.91
D	+0.81	+2.80	+2.83	—	+0.36	+2.91

Wir finden hier alle Unregelmäfsigkeiten der entsprechenden Zahlen der Tabelle II vollkommen beseitigt und aufserdem die mit Tabelle I Ir—Au übereinstimmende Eigentümlichkeit, dafs die D-Werte zweier im Maximum nebeneinander gelegenen Stoffe beinahe gleich grofs sind, der erste ein wenig kleiner als der zweite. Die Werte von 2Π sind hier ganz regelmäfsig, denn das Maximum liegt bei diesen Zahlen ebenso wie bei den D-Werten zwischen den Gruppen von Ru und Pd. Durch diese Übereinstimmung gewinnen die neuen Werte der Atomgewichte von Pd und Os einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit. Auch die neuen Atomgewichte von Mo und W passen besser im Systeme als die früheren, weil die D-Werte der Gruppe jetzt einen regelmäfsigen Zuwachs zeigen.

Wir müssen noch bei den Atomgewichten von Ni und Co, die bisher absichtlich übergangen sind, mit der Stellung dieser Grundstoffe im Systeme einen Augenblick verweilen. Der gewöhnlichen Aufstellung des periodischen Systems folgend, habe ich die Ordnung Co—Ni beibehalten und demzufolge Co = 59.0 in Tabelle I, Ni = 58.5 in Tabelle II eingeführt. Von diesen Werten pafst 59.0 in Tabelle I sehr gut, dagegen mufs der negative D-Wert -1.50 für Ni in Tabelle II als eine bestimmte Ausnahme angesehen werden.

Die alte Unsicherheit der fraglichen Atomgewichte scheint jetzt durch die mehrmals erneuerten Bestimmungen von Winkler wenigstens bedeutend vermindert zu sein. Wenn wir diesen folgen, so müssen wir annehmen, dafs sich Ni von 59 nicht viel unterscheidet und dafs Co noch gröfser ist und bei Abkürzung den N-Wert 60 ergeben würde. Nach den allgemeinen Regeln der N-Werte haben wir aber für die Grundstoffe 29 und 30 $N_{29} = 2.29 + 1 = 59$ und $N_{30} = 2.30 = 60$, d. h. die durch Abkürzung gewonnenen N-Werte würden mit denjenigen der Grundstoffe 29 und 30 zusammenfallen, wenn wir im periodischen System die Ordnung der beiden Stoffe vertauschen und Ni als 29 unter die ungeraden, Co als 30 unter die geraden Grundstoffe rechnen; beide haben fortwährend wie oben in den Tabellen $n = 15$. Durch diese Veränderung kommt in Tabelle I Ni neben Cu, in Tabelle II Co neben Fe zu stehen, was man wohl als die natürlichste Ordnung betrachten mufs und der grofse negative D-Wert in Tabelle II verschwindet. Die Schwierigkeiten, welche man in dieser veränderten Anordnung gesehen hat, scheinen ihren hauptsächlichsten Grund darin zu haben, dafs man bei der sog. achten Gruppe die regelmäfsige Abwechselung ungerader und gerader Stoffe aufser acht gelassen hat und darum die Gründe, welche für die Ordnung Ni—Co sprechen, als für die Ordnung Co—Ni entscheidend hervorgehoben hat. Der scharfe Gegensatz zwischen ungerader und gerader Valenz verliert sich aber, ganz so wie es oben von den Eigenschaften im allgemeinen gesagt wurde, in den Gebieten der Maxima und Minima. In diesem Zusammenhange gesehen, verlieren auch die Zweiwertigkeit des Cu und die Einwertigkeit des Hg ihren abnormen Charakter.

Lund, im November 1896.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. November 1896

Bemerkung zu der Abhandlung von J. R. Rydberg „Studien über die Atomgewichtszahlen.“[1]

Von

Richard Lorenz.

Wie Herr Rydberg ganz richtig bemerkt, ist mir seine Arbeit „die Gesetze der Atomgewichtszahlen“[2] bei meiner Aufstellung des Begriffes der „Zwillingselemente“, die ich kürzlich veröffentlicht habe,[3] entgangen und ich hätte sie bei der Anführung derjenigen Regelmäfsigkeiten, die für die Zwillingselemente in Betracht kommen, zitieren müssen. Doch möchte ich, wie auch Herr Rydberg erwähnt,[4] in der That das Schwergewicht meiner Arbeit nicht in den genannten Zahlenregelmäfsigkeiten an sich erblicken, sondern darin, dafs diejenigen Grundstoffe, deren Atomgewicht sich höchstens um 1.4 Einheiten unterscheiden (und welche ich Zwillingselemente genannt habe) stets die Eigentümlichkeit zeigen, immer derselben Reihe von geradzahligen und ungeradzahligen Elementen anzugehören (die sich nach Rydberg um die abgerundete Atomgewichtsdifferenz 4 oder im Multiplum von 4 unterscheiden), und als eine weitere Eigentümlichkeit eine Ähnlichkeit im chemischen Charakter aufweisen. Ich möchte daher nur auf letzteres eingehen.

Die chemische Ähnlichkeit zweier aufeinanderfolgender Elemente lässt sich wohl nur relativ gegeneinander abschätzen, indem man die Elemente der Reihe nach vergleicht. Sie ist an sich nichts neues, denn bereits Mendelejeff hat bei seinen Prognosen von der Erkenntnis Gebrauch gemacht, dafs je zwei aufeinanderfolgende Elemente derselben Periode gewisse Ähnlichkeiten zeigen, ebenso wie zwei aufeinanderfolgende derselben Reihe des periodischen Systems.

[1] *Diese Zeitschr.* **14**, 66.

[2] *Bihang t. K. Vetensk. Akad. Handl.* Bd. 11, No. 13.

[3] *Diese Zeitschr.* 12, 329.

[4] l. c.

Betrachten wir z. B. die Reihe Germanium, Arsen, Selen, Brom, Rubidium bezüglich ihres metallischen Charakters, so werden uns doch wohl Selen und Brom als die ausgesprochensten Metalloïde in dieser Reihe auffallen. Wir finden sie ferner ähnlich in Bezug auf ihre photochemische Aktivität, die bei dem einen als Element, bei dem andern mehr in seinen Verbindungen hervortritt. Da sie nun ihren Atomgewichten entsprechend von allen diesen sich auffällig nahestehen, so dafs sie einen „Zwilling" bilden, warum sollte man ihre Zusammenstellung beanstanden? Wohl bildet der Schwefel als Analogon des Selens nicht mit Chlor, sondern mit Phosphor einen Zwilling, daraus folgt aber nicht, dafs Selen zu Arsen gehört, vielmehr finden wir an dem Zwilling [J, Te] das bessere Analogon zu [Se, Br]. Gleichzeitig bemerken wir, dafs die Atomdifferenz zwischen dem Amphigen und dem Halogen mit steigendem Atomgewicht immer kleiner wird, die Eigenschaften der beiden Körperklassen nähern sich dementsprechend und in dem Zwilling [J, Te] ist sogar das Amphigen aller Wahrscheinlichkeit nach schon hinter das Halogen getreten.

Ähnliche Betrachtungen können wir auch in der Reihe Gold, Quecksilber, Thallium, Blei, Wismut anstellen. Nur ist hier der metallische Charakter nicht mafsgebend, da er überall vorhanden ist und aufserdem ist wegen der hier ziemlich regelmäfsigen Abstufung der Eigenschaften die Zusammenstellung überhaupt etwas erschwert. Gehen wir aber auf die Verbindungen dieser Elemente ein, so wird das Thallium ganz entschieden vom Blei weggewiesen. Es bildet wie das Gold und Quecksilber einwertige Verbindungen, in denen es sich in vieler Beziehung sogar wie ein Alkalimetall verhält, während Blei nicht mehr einwertig auftritt. Das Thallochlorid ist wie das Kalomel unlöslich, die höheren Chloride wie beim Quecksilber löslich. Andererseits wird man infolge der höheren Oxydationsstufen des Bleis von diesem zum Wismut gewiesen, in beiden Elementen treten darin saure Eigenschaften zu Tage. Da nun Blei und Wismut bezüglich ihres Atomgewichts von allen diesen Elementen sich auffallend nahekommen, so dafs sie einen „Zwilling" bilden, so finde ich auch hier die von mir gegebene Regelmäfsigkeit bestätigt, trotzdem das Thallium historisch vielfach noch zu Blei gerechnet wird.

Niob und Molybdän stehen sich auch nach der „Zwillingsregel" sehr nahe, in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Rydberg.

Die Differenzen sind:

	Zr		Nb		Mo		Ru
Atomgewicht	90.67		94.20		96.10		101.66
Differenz		3.53		1.9		5.56	

Da Mo richtig auf einem Zwillingsplatze steht, so sollte hiernach Niob mit diesem einen Zwilling bilden, ein Fehler von nur 0.4 Einheiten im Atomgewicht des Niob und 0.1 Einheit beim Molybdän würden ihn perfekt machen.

Ähnliches treffen wir dann weiter in der Reihe:

	Ru		Rh		Pd		Ag		Cd		In
Atomgewicht	101.66		103.10		106.69		107.938		112.08		113.70
Differenz		1.44		3.59		1.248		4.142		1.70	

Wir sehen hier deutlich die grofsen und die kleinen Differenzen abwechseln und haben dementsprechend [Ru, Rh]; [Pd, Ag]; [Cd, In] zu formulieren, nicht aber, wie RYDBERG vorschlägt [Rh, Pd]. Von diesen genannten drei Paaren bildet, wie man sieht, [Pd, Ag] einen echten Zwilling, der auch mit seinem (abgerundeten) Atomgewichte (107, 108) auf dem richtigen Platze steht. Von den anderen hier genannten stehen Rhodium und Kadmium richtig, woraus man sieht, dafs Ruthenium und Indium die Abweichung verursachen.

So verhält es sich auch mit Zinn und Antimon in der Reihe

	Cd		In		Sn		Sb		J		Te
Atomgewicht	112.08		113.7		118.1		120.34		126.86		127.8
Differenz		1.78		3.4		2.24		6.52		0.94	

Auch hier wird das Sn dem Sb deutlich zugewiesen, dem es ja auch infolge des Verhaltens vieler seiner Verbindungen analytisch folgt. Wenn auch die Differenz zwischen Sn und Sb noch nicht sicher steht, so habe ich diese beiden dennoch als Zwilling angesprochen, weil ich die Zahl Sn = 119.1 von CLASSEN zu Grunde gelegt habe und gerade hier die chemischen Eigenschaften ein sehr deutliches Wort sprechen.

Ich habe bisher absichtlich darauf verzichtet, blofs „relativ" naheliegende Elemente schon als Zwillinge anzuführen, sondern mich mit dem Hinweis begnügt, dafs die gesetzte maximale Atomgewichtsdifferenz von 1.4 nebst der zugehörigen absoluten Lage des Zwillings um so genauer zutrifft, je sicherer unsere Kenntnis des Atomgewichts ist.

Zürich, Polytechnikum, 9. November 1896.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. November 1896.

Zur Kenntnis der Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen.

Von

F. Foerster und O. Seidel.

(Mitteilung aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der K. S. Technischen Hochschule zu Dresden.)

Einleitung.

Die schon so häufig von wissenschaftlichen und technischen Gesichtspunkten aus untersuchte Elektrolyse wässeriger Kupfersulfatlösungen bietet trotzdem noch mancherlei Erscheinungen, welche der Aufklärung bedürfen. Als eine solche erschien uns die unter gewissen Bedingungen sehr reichlich erfolgende Bildung des Kupferoxyduls an der Kathode, da das Kupfer ja in der Spannungsreihe so weit hinter dem Wasserstoff unter den negativeren Metallen steht, daſs an eine Wasserzersetzung unter keinen Umständen zu denken ist. Es ist uns gelungen, diesen Vorgang durch den Nachweis aufzuklären, daſs der elektrische Strom im stande ist, in Kupfersulfatlösungen an der Kathode zweiwertige Kupferionen in einwertige zu verwandeln, also das bisher für nicht existenzfähig gehaltene Cuprosulfat zu bilden. Dieses besitzt in Lösung bei Gegenwart von Cuprisulfat unter geeigneten Umständen in saurer Lösung eine nicht unerhebliche Beständigkeit, in neutraler Lösung erfährt es Hydrolyse unter Abscheidung von Kupferoxydul. Es wurden diese Vorgänge ins einzelne verfolgt, und zumal der Einfluſs untersucht, welchen wechselnde Stromdichten bei der Elektrolyse verschieden konzentrierter Kupfersulfatlösungen auf die Beschaffenheit des Kathodenniederschlages und die Lösungsvorgänge an den Anoden ausüben. Hierbei lieſsen sich die Bedingungen finden, unter denen mit dem Kupfervoltameter noch sehr kleine Strommengen mit befriedigender Genauigkeit zu messen sind, und schlieſslich lieferten die Untersuchungen in theoretischer Hinsicht einige Fingerzeige bezüglich der Auffassung der Vorgänge an den Anoden der Bleisammler. Es soll im folgenden hierüber berichtet werden.

Dafs aus kochender, neutraler Kupfersulfatlösung der elektrische Strom an der Kathode schöne, diamantglänzende Kryställchen von Kupferoxydul niederschlägt, ist seit längerer Zeit bekannt. CHASSY[1] hat diese Erscheinungen etwas näher verfolgt und gefunden, dafs Stromdichten von etwa 0.01 Amp./qcm. geeignet sind, Kupferoxydul bei 100° niederzuschlagen. Die Menge desselben stand günstigen Falles zu der der angewandten Elektrizitätsmenge entsprechenden Kupfermenge im Verhältnis 1.35:1; CHASSY hält es für auffallend, dafs dieses Verhältnis höher sei als dasjenige, in welchem Kupfer zu dem aus ihm durch Oxydation entstehenden Kupferoxydul stände, weist aber darauf hin, dafs eine unmittelbare Mitwirkung des Luftsauerstoffs oder des Wassers bei der Oxydulbildung nicht in erheblichem Mafse in Frage kommt.

Einen klareren Einblick in die in Rede stehenden Erscheinungen verschaffte sich etwas später MAJORANA.[2] Er bestätigte die bei der technischen Kupferelektrolyse lange erkannte Thatsache, dafs die Bildung krystallisierten Kupferoxyduls, von Cuprit, bei sehr niederen Stromdichten an der Kathode auch bei gewöhnlicher Temperatur aus neutraler Lösung erfolgt, dafs aber statt des Oxyduls auch bei den niedrigsten Stromdichten metallisches Kupfer entsteht, wenn die Lösung kleine Mengen freier Schwefelsäure enthielt. Da bei fortgesetzter Elektrolyse neutraler Lösungen sich dem anfangs entstandenen Kupferoxydul immer mehr metallisches Kupfer zugesellte, schlofs er, dafs die Kupferoxydulbildung unter gleichzeitiger Entstehung freier Schwefelsäure erfolgt. Er glaubt, dafs doppelt so viel Kupfer in Gestalt von Kupferoxydul als metallisches Kupfer in einem Kupfervoltameter durch den gleichen Strom erzeugt werden müsse, und dafs, wenn man weniger erhielte, dies auf „sekundäre“ Reaktionen zurückzuführen sei.

Diese Beobachtungen können an der Hand der elektrolytischen Dissoziationstheorie leicht eine Deutung erfahren. Denkt man sich, dafs bei sehr niederer Stromdichte, bez. bei höherer Temperatur der Strom an der Kathode zweiwertige Kupferionen nicht völlig, sondern nur teilweise, und zwar bis zu einwertigen Kupferionen entladet, so finden in der Lösung die $\overset{+}{Cu}$-Ionen neben $\overset{--}{SO_4}$- auch $\overset{-}{OH}$-Ionen vor. Da nun Kupferoxydulhydrat bezw. Kupferoxydul ein

[1] *Compt. rend.* **119**, 271.
[2] *Atti R. Acc. d Lincei Rndct.* **1895** 1. Serie, 371.

auch in schwach saurer Lösung recht wenig löslicher Körper ist, so braucht das Produkt der Konzentrationen der $\overset{+}{Cu}$-Ionen und der $\overset{-}{OH}$-Ionen, oder, da die letztere hier gegeben ist, die Konzentration der $\overset{+}{Cu}$-Ionen nur einen bestimmten, nicht sehr hohen Betrag zu überschreiten, damit die Ausscheidung von Kupferhydroxydul, oder statt seiner des Kupferoxyduls, erfolgt; mit anderen Worten: der Strom erzeugt in wässeriger Cuprisulfatlösung Cuprosulfat, und dieses unterliegt, sobald seine Konzentration einen gewissen Wert erreicht hat, der Hydrolyse:

$$Cu_2SO_4 + H_2O = Cu_2O + H_2SO_4,$$

Dafs ein solcher Vorgang in der That eintritt, wenn an der Kathode sich Kupferoxydul abscheidet, liefs sich leicht zeigen, da in dem Elektrolyten stets die dem auskrystallisierten Kupferoxydul entsprechende Menge freier Schwefelsäure sich nachweisen liefs. Steigt allmählich die Konzentration der so entstehenden freien Säure, oder ist von vornherein solche vorhanden, so vermindert sie die Konzentration der Hydroxylionen und wirkt daher der Abscheidung von Kupferoxydul entgegen.

Diese letztere erscheint somit als „sekundärer“ Teil des Vorganges und es ergiebt sich als nicht nötig, dafs sämtliche vom Strom erzeugten einwertigen Kupferionen in Gestalt von Kupferoxydul zur Ausscheidung gelangen. Da diejenige Strommenge, welche 1 Atom Kupfer abzuscheiden vermag, zwei einwertige Kupferionen erzeugt, so sollte, falls keine Cuproionen in Lösung blieben, eine Strommenge, welche 1 g Kupfer niederzuschlagen vermag, 2.252 g Kupferoxydul entstehen lassen.

Wenn bei den früheren Versuchen weniger Kupferoxydul erhalten wurde, so konnte das daran liegen, dafs bei ihnen die dauernde Berührung der Elektrolyte mit der Luft die vielleicht sehr kleinen, in der Lösung vorhandenen Mengen von Cuproionen immer wieder beseitigte, und darum zu wenig Kupferoxydul auskrystallisierte. In der That beobachtet man, wenn eine konzentrierte, kochende und neutrale Kupfersulfatlösung elektrolysiert wird, dafs sie sich nach kurzer Zeit unter Ausscheidung basischen Cuprisulfats trübt, während die Kathode sich mit Kupferoxydulkryställchen bedeckt, deren Menge wie wir übereinstimmend mit Chassy fanden, zu der von demselben Strom erzeugten Kupfermenge im Verhältnis 1.35 : 1 stand.

Sollten uns unsere Versuche also, im Sinne obiger Auffassung, Anhaltspunkte für das Vorhandensein des bisher für nicht existenzfähig gehaltenen Kuprosulfates in Lösung geben, so war bei ihrer Ausführung stets für Luftabschlufs zu sorgen. Da ja die Bildung des Kupferoxyduls durch den Strom besonders leicht bei erhöhter Temperatur erfolgt, so haben wir zunächst

Die Erscheinungen bei der Elektrolyse auf 100° erhitzter Kupfersulfatlösungen

etwas näher verfolgt.

Es wurde mit folgender Versuchsanordnung gearbeitet: Der von einer GÜLCHER'schen Thermosäule gelieferte elektrische Strom ging durch einen Rheostaten, welcher das Einschalten von Widerständen bis 10000 Ohm gestattete, alsdann durch ein Milliampèremeter und ein aus einem tiefen Platintiegel als Kathode und einem Feinsilberstabe als Anode gebildetes, mit normaler Silbernitratlösung beschicktes Silbervoltameter und endlich durch die Zelle, in welcher die Elektrolyse der Kupfersulfatlösungen vorgenommen werden sollte.

Diese bestand aus einem etwa 600 ccm fassenden cylindrischen Batteriebecher, der durch einen grofsen Gummistopfen dicht abzuschliefsen war. In diesem waren die aus zwei senkrecht gestellten, rechteckigen, aus reinstem Elektrolytkupfer des Handels bestehenden Anodenbleche, und zwischen diesen in möglichst gleichmäfsigem Abstande von jeder Anode die ebenfalls rechteckige Platinkathode angebracht, deren Gesamtoberfläche 81.5 qcm betrug. Vom Elektrolyten wurden jedesmal etwa 400 ccm angewandt. Zu seiner Herstellung diente reinstes Kupfersulfat des Handels, in welchem sich durch Elektrolyse Spuren von Blei und Eisen, aber kein Arsen nachweisen liefs. Da die Spannung am Bade immer eine sehr geringe war, erschien ein Übergang dieser Verunreinigungen in die Kathodenniederschläge als ausgeschlossen. Um den Elektrolyten auf 100° zu erhitzen, wurde die Zelle in ein grofses Becherglas gestellt, in welchem während der Versuchsdauer Wasser im Sieden erhalten wurde.

In jeden der beiden Zwischenräume zwischen der Kathode und den Anode mündete ein Zuleitungsrohr für einen Wasserstoffstrom, und endlich war ein Ableitungsrohr für diesen durch den Gummistopfen geführt. Dieses letztere leitete den Wasserstoff aus der Zelle zunächst in eine kleine Flasche, in welcher er unter Wasser austrat, um alsdann erst durch eine sehr feine kapillare Spitze in die Luft

zu entweichen. Es war damit das Eindringen von Luft in die Zelle während der Elektrolyse ausgeschlossen. Der Wasserstoff wurde in gewöhnlicher Weise aus Zink und Schwefelsäure erzeugt und nacheinander durch eine Permanganatlösung, durch eine stark alkalische Lösung von Pyrogallusäure und durch Wasser gewaschen, ehe er in die Zersetzungszelle eintrat. Wir glauben auf diese Weise den Wasserstoff zwar nicht bis auf die letzten Spuren, aber doch genügend von Luft befreit zu haben, um eine Störung der Erscheinungen durch den Luftsauerstoff nicht befürchten zu brauchen.

War der Apparat zusammengestellt und auf Dichtigkeit geprüft, so wurde zunächst während 15 bis 20 Minuten ein lebhafter Wasserstoffstrom durch den schon erhitzten Elektrolyten geleitet und dieser so von gelöstem Sauerstoff befreit. Alsdann wurde der Wasserstoffstrom erheblich gemäfsigt und, während er den Elektrolyten in dauernder Bewegung erhielt, die Elektrolyse begonnen und 1 bis 2 Stunden fortgesetzt. Nach Beendigung des Versuchs wurde die Kathode gewaschen, durch vorsichtiges Abtupfen mit Fliefspapier getrocknet, und ihre Gewichtszunahme bestimmt. Fand sich auf ihr Kupferoxydul neben metallischem Kupfer, so wurde nach der Wägung der Niederschlag in Salpetersäure gelöst und sein Kupfergehalt elektrolytisch bestimmt, woraus sich die Mengen niedergeschlagenen Oxyduls und Metalles ergaben.

Die auf diese Weise gewonnenen Ergebnisse sind in der folgenden Übersicht I zusammengestellt. In dieser bedeutet C_{CuSO_4} die Zahl der in 1 l des Elektrolyten gelösten Äquivalente Kupfersulfat, $C_{H_2SO_4}$ die Zahl der in 1 l des Elektrolyten von vornherein vorhandenen Äquivalente freier Schwefelsäure und D die Stromdichte in Ampère, bezogen auf 100 qcm Kathodenfläche. Unter Cu_2O findet sich die gefundene Menge Kupferoxydul in Grammen, unter Cu_I die neben oder statt Oxydul an der Kathode auftretende Menge Kupfer und unter Cu_{II} die der im Silbervoltameter abgeschiedenen Silbermenge äquivalente Kupfermenge. Zieht man von Cu_{II} den Wert Cu_I ab, oder zieht man, falls Kupferoxydul entstand, die Hälfte von dessen Kupfergehalt allein bez. zusammen mit Cu_I von Cu_{II} ab und multipliziert diese Differenz mit 2, so erfährt man diejenige Menge Kupfer, welche zwar vom Strome beeinflufst, aber nicht zur Abscheidung gelangt ist, welche mithin als einwertiges Kupfer in der vorhandenen Lösung ist. Auf diesem Wege wurden die unter Cu_{III} mitgeteilten Werte berechnet. Endlich findet sich unter V das Gewichtsverhältnis des Kupferoxyduls zu dem entsprechenden Werte

von Cu_{II} oder, wenn gleichzeitig Cu_I in Betracht kommt, zu der Differenz Cu_{II}—Cu_I.

Übersicht I.

Vers.-No.	c_{CuSO_4}	$c_{H_2SO_4}$	D	Cu_2O	Cu_I	Cu_{II}	Cu_{III}	V
1	4	-	0.135	0.161	—	0.2624	0.381	0.61
2	2	—	0.25	0.427	0.208	0.4429	0.089	1.82
3	2	—	0.09	0.212	—	0.1742	0.160	1.22
4	2	—	0.135	0.380	—	0.2519	0.166	1.55
5	2	0.01	0.135	0.458	-	0.3135	0.221	1.46
6	2	0.1	0.135	0.024	—	0.2381	0.454	0.1
7	2	1.0	0.135	—	0.0086	0.2488	0.480	—
8	2	-	0.368	0.515	0.243	0.5355	0.128	1.76
9	2	0.1	0.368	0.375	Spur	0.4582	0.583	0.82
10	2	1.0	0.368	—	0.295	0.4988	0.408	—
11	2	1.0	1.22	—	1.276	1.5129	0.474	—
12	0.25	—	0.135	0.368	—	0.2221	0.117	1.7
13	0.25	0.01	0.135	0.413	Spur	0.2341	0.101	1.77
14	0.25	0.025	0.135	0.061	„	0.1919	0.330	0.31
15	0.25	0.1	0.135	—	0.071	0.2213	0.301	—
16	0.25	1.0	0.135	—	0.083	0.2248	0.284	—
17	0.05	—	0.135	0.077	0.049	0.0978	0.030	1.6
18	0.05	0.025	0.135	—	0.113	0.2059	0.186	—
19	0.05	0.1	0.135	—	0.107	0.2264	0.239	—
20	0.05	1.0	0.135	—	0.121	0.2272	0.212	—

Diese Versuche zeigen, dafs bei der Elektrolyse 100° heifser Kupfersulfatlösungen auch unter Luftabschlufs aus neutraler oder ganz schwach saurer Lösung weniger Kupferoxydul, aus stärker saurer Lösung weniger Kupfer niedergeschlagen wird, als der aufgewandten Strommenge entspricht, und dafs man Bedingungen finden kann (vergl. Vers. No. 6 und 7), unter denen auch ein verhältnismäfsig starker Strom an der Kathode nahezu nichts niederschlägt. Nach unserer oben ausgesprochenen Auffassung zeigt dies, dafs die vom Strom erzeugten, einwertigen Kupferionen, dafs das Cuprosulfat, unter geeigneten Bedingungen, in Lösungen eine gewisse Beständigkeit haben.

Diese hängt von der Menge anwesender Cupriionen ab und zeigt sich ganz allgemein um so gröfser, je höher die Konzentration

der Kupfersulfatlösungen ist. Sind diese neutral, so krystallisiert Kupferoxydul aus, und selbst kleine Mengen freier Schwefelsäure vermögen bei 100° die Konzentration der Hydroxylionen nicht so stark zu vermindern, dafs seine Menge sich merklich verringert. Dies tritt erst ein, wenn die Konzentration der freien Säure einen gröfseren Betrag erreicht, z. B. wenn eine doppelt normale Kupfersulfatlösung in Bezug auf freie Schwefelsäure $^1/_{10}$-normal wird (s. Vers. No. 6). Hierbei wurde die Menge in Lösung bleibender Cuproionen so grofs, dafs es möglich schien, für ihr Vorhandensein einen unmittelbaren analytischen Beweis zu erbringen.

Wenn dies auch, wie zunächst versucht wurde, durch Oxydationsmittel infolge mannigfacher Versuchsschwierigkeiten nicht gelang, so lieferten doch derartig an Cuproionen angereicherte Lösungen sehr einfach den gesuchten Beweis von selbst, wenn man sie auf gewöhnliche Temperatur sich abkühlen liefs. Dabei trüben sie sich, und es scheiden sich Wolken glitzernder Kryställchen ab, welche sich als reines metallisches Kupfer erwiesen. Wir können diesen Vorgang durch die Gleichung

$$2\overset{+}{Cu} = \overset{++}{Cu} + Cu$$

wiedergeben, welche besagt, dafs in heifser Lösung entstandene einwertige Kupferionen bei abnehmender Temperatur sich in je ein zweiwertiges Kupferion und ein den Ionenzustand verlassendes Kupferatom verwandeln.

Man kann diesen interessanten Vorgang auch beobachten, wenn man Kupferoxydul mit einer mäfsig stark angesäuerten Kupfersulfatlösung kocht und die schnell filtrierte Lösung erkalten läfst. Er stellt sich der bei Quecksilberverbindungen schon manchmal beobachteten, unter Abscheidung metallischen Quecksilbers erfolgenden freiwilligen Umwandlung von Merkuro- in Merkuriverbindungen an die Seite und dürfte die oben gemachte Annahme, dafs Cuproionen in den vorliegenden Fällen vom Strom erzeugt werden, als richtig darthun.

Die bei der Elektrolyse stark angesäuerter, 100° heifser Kupfersulfatlösungen gemachten Beobachtungen weisen nun darauf hin, dafs die Menge der Cuproionen, welche in der Lösung bleiben kann, eine begrenzte ist. Es stellt sich offenbar zwischen ihnen und den Cupriionen ein Gleichgewichtszustand her; wird dieser überschritten, so spielt sich der oben gekennzeichnete Vorgang der Umwandlung der Cuproionen in Cupriionen und Kupfer ab, und letzteres erscheint

an der Kathode. Nach dieser Auffassung ist also das gesamte bei unseren Versuchen aus saurer Lösung erhaltene Kupfer vom Strome nicht unmittelbar, sondern nur mittelbar, „sekundär“ erzeugt. Dafür spricht der Umstand, daſs unter sonst gleichen Verhältnissen, aber bei wechselnder Stromdichte nahezu dieselbe Menge Kupfer als Cuproionen in der Lösung bleibt. Daſs dies andererseits nicht etwa so zu erklären ist, daſs der Strom zunächst Kupfer niederschlägt und davon sich soviel wieder löst, als die Lösung aufzunehmen vermag, möchten wir vor allem aus der äuſseren Erscheinung des an der Kathode niedergeschlagenen Kupfers folgern. Dieses bildet niemals glatte, gleichmäſsige Überzüge, wie man sie sonst zu finden gewöhnt ist, sondern erscheint in verstreuten, oft wohlausgebildeten Kryställchen.

Die Menge des bei Anwendung einer bestimmten Strommenge auskrystallisierenden Kupfers hängt somit von dem Gleichgewicht zwischen Cupri- und Cuproionen ab, welches sich nach der Konzentration der ursprünglich vorhandenen Cupriionen in der Lösung herstellt und nimmt daher mit dieser ab. Die Menge der freien Schwefelsäure spielt hierbei, wenn sie nicht allzu gering ist, keine erhebliche Rolle, es sei denn, daſs sie die Konzentration der Kupferionen vermindert; doch scheint dieser Einfluſs kein groſser zu sein. Hervorzuheben ist noch, daſs, wie ein Vergleich der Versuche No. 6, 14, 15, 18 und 19 lehrt, eine um so geringere Menge von Schwefelsäure notwendig ist, damit metallisches Kupfer und nicht Kupferoxydul auskrystallisiert, je verdünnter die Kupfersulfatlösung ist: je weniger Cuproionen in der Lösung bestehen können, um so weniger darf auch die Konzentration der Hydroxylionen vermindert werden, damit das Produkt der Konzentration der Cupro- und der Hydroxylionen seinen Grenzwert erreicht.

Wenn nun auch der Vorgang $2\overset{+}{Cu} = \overset{++}{Cu} + Cu$ bei sinkender Temperatur mit wachsender Geschwindigkeit verläuft, so darf man doch auch bei gewöhnlicher Temperatur diese Umsetzung noch nicht als vollständig ansehen, angesichts der bei niedrigen Stromdichten auch unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen bei der Elektrolyse von neutralen Kupfersulfatlösungen an der Kathode auftretenden Bildung von Kupferoxydul. Um hierüber näheren Aufschluſs zu erhalten, haben wir die

Erscheinungen bei der Elektrolyse der Kupfersulfatlösungen bei gewöhnlicher Temperatur und sehr niedrigen Stromdichten

etwas eingehender untersucht. Wir haben uns dabei derselben Versuchanordnung wie in den vorbeschriebenen Fällen bedient, nur

wurden die Versuche jedesmal 14 bis 22 Stunden fortgesetzt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Übersicht II zusammengestellt; die an der Spitze der Reihen stehenden Bezeichnungen haben die frühere Bedeutung.

Übersicht II.

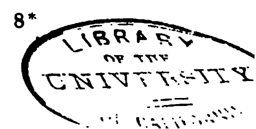
Vers.-No.	c_{CuSO_4}	$c_{H_2SO_4}$	D	Cu_2O	Cu_I	Cu_{II}	Cu_{III}	V
21	2	—	0.030	0.2219	0.0787	0.1977	0.0406	1.86
22	2		0.011	0.3094	—	0.1748	0.0750	1.77
23	2		0.003	0.0752	—	0.0539	0.0410	1.4
24	2	—	0.0012	0.0209	—	0.0499	0.0812	0.4
25	2	0.01	0.030	—	0.3733	0.3814	0.0162	—
26	2	0.01	0.011	—	0.1481	0.1833	0.0704	—
27	2	0.01	0.003	—	0.0222	0.0579	0.0714	—
28	2	1.0	0.003	—	0.0358	0.0448	0.0180	—
29	0.25	—	0.030	0.1854	0.3988	0.5127	0.0632	1.63
30	0.25	—	0.011	0.1669	0.0520	0.1435	0.0346	1.82
31	0.25	—	0.003	0.1051	—	0.0556	0.0180	1.89
32	0.25	—	0.0012	0.0217		0.0232	0.0272	0.94
33	0.25	0.01	0.030	—	0.4738	0.4792	0.0108	—
34	0.25	0.01	0.011	—	0.1570	0.1924	0.0708	—
35	0.25	0.01	0.003	—	0.0282	0.0630	0.0696	—
36	0.05	—	0.030	0.0545	0.4396	0.4836	0.0396	1.24
37	0.05	—	0.011	0.0714	0.1486	0.1926	0.0246	1.63
38	0.05	—	0.003	0.0625	0.0095	0.0485	0.0226	1.63
39	0.05	—	0.0012	0.0372	—	0.0217	0.0104	1.71
40	0.05	0.01	0.011	—	0.1728	0.1767	0.0078	—
41	0.05	0.01	0.003	—	0.0448	0.0551	0.0206	—
42	0.05	0.01	0.0012	—	0.0168	0.0241	0.0146	—
43	0.05	1.0	0.003	—	0.0373	0.0405	0.0064	—
44	0.01	—	0.003	0.0575		0.0403	—	—
45	0.01	—	0.0012	0.0367		0.0225	—	—

Diese Versuche zeigen, dafs bei niedrigen Stromdichten auch bei gewöhnlicher Temperatur an der Kathode Cuproionen in Kupfersulfatlösungen, wenn auch in kleiner Menge, entstehen und sich halten können. Sieht man von einigen Unregelmäfsigkeiten ab, welche wahrscheinlich zum Teil auf die Schwierigkeit zurückzuführen sind,

immer die gleichen Krystallisationsbedingungen für die sich ausscheidenden Stoffe zu schaffen, so bemerkt man wiederum, wenn auch weniger hervortretend, den schon oben erwähnten Einflufs der Konzentration des Kupfersulfats; je höher diese ist, um so mehr Cuproionen können unter sonst gleichen Bedingungen in der Lösung bestehen bleiben. Die Säuremenge, welche hier ausreicht, um an der Kathode statt Kupferoxydul metallisches Kupfer erscheinen zu lassen, ist sehr gering, vermutlich weil die Dissoziation des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur viel geringer ist als bei 100° und also bei kleiner Konzentration der Wasserstoffionen schon so gut wie aufgehoben ist.

Sehr beachtenswert ist aber bei gewöhnlicher Temperatur der Einflufs der Stromdichte auf den Verlauf der Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen. Liegt die Stromdichte unter einem sehr kleinen Werte, so leistet der Strom an der Kathode auch bei gewöhnlicher Temperatur keine andere Arbeit als diejenige, die in ihrer unmittelbaren Nähe befindlichen Cupriionen in Cuproionen zu verwandeln. Von diesen scheidet sich aus neutraler Lösung ein Teil als Kupferoxydul, aus saurer Lösung aber infolge des Vorganges $2\overset{+}{Cu} = \overset{++}{Cu} + Cu$, also sekundär, als Kupfer ab. Unterhalb dieses Wertes der Stromdichte ist die Menge der in Lösung bleibenden Cupriionen nicht mehr von der Stromdichte abhängig, wie die Versuche 26 und 27 oder 34 und 35 gut darthun.

Überschreitet die Stromdichte aber diesen Betrag, so findet die an der Kathode anlangende Elektrizitätsmenge in jedem Augenblick nicht mehr genug Cupriionen vor, um ihre Arbeitsleistung auf deren Umwandlung in Cuproionen beschränken zu können, sie beginnt einzelne Cupriionen völlig zu entladen, und je gröfser die Stromdichte wird, umsomehr tritt die Bildung von Cuproionen in den Hintergrund. Natürlich liegt der Wert der Stromdichte, bei welcher die völlige Entladung von Cupriionen beginnt, umso niedriger, je geringer die Konzentration der der Elektrolyse unterworfenen Kupfersulfatlösung ist. Dafs Cupriionen vom Strome völlig entladen werden, zeigt sich in den vorliegenden Fällen daran, dafs aus neutraler Lösung sich neben dem Kupferoxydul metallisches Kupfer abscheidet, und dafs aus saurer Lösung nicht mehr, wie bei ganz niedrigen Stromdichten, Kupfer in einzelnen Kryställchen, sondern in gleichmäfsigen, matten Überzügen an der Kathode erscheint. Die unmittelbare Abscheidung des Kupfers durch den



elektrischen Strom scheint durch Anwesenheit freier Schwefelsäure gefördert zu werden. So zeigt z. B. ein Vergleich der Versuche No. 21 und 25, dafs unter Verhältnissen, unter denen in neutraler Lösung sehr reichlich Cuproionen entstanden, ihre Menge sehr abnimmt, wenn man die Lösung in Bezug auf freie Schwefelsäure $^1/_{100}$-normal macht. Ob auf diese Weise auch die Thatsache ihre Erklärung findet, dafs in stark schwefelsaurer Lösung weniger Cuproionen zurückbleiben als in Gegenwart von weniger Säure (vergl. Versuche 28 und 43), oder ob nur die durch den Säurezusatz bewirkte Verminderung der Konzentration der Kupferionen dies bewirkt, mufs dahingestellt bleiben. Jedenfalls vermindert sich auch, wie zu erwarten, unter gegebenen Bedingungen die Menge in Lösung bleibender Kuproionen, wenn man die Lösung mit Natriumsulfat sättigt.

In neutraler Lösung dürfte, wie es uns scheint, mit wachsender Stromdichte ein zwar immer kleiner werdender, aber nie ganz verschwindender Anteil der Stromarbeit in der Erzeugung einwertiger Kupferionen bestehen; weifs man doch, dafs der aus neutraler Kupferlösung im Kupfervoltameter erfolgende Kupferniederschlag selbst bei ziemlich hohen Stromdichten etwas schwerer ist als der aus angesäuerter Lösung zu erhaltende; man führt dies mit Recht auf das im ersten Fall auftretende Kupferoxydul zurück. Ebenso ist es wohl nicht unrichtig, hierin auch die Erklärung der Thatsache zu erblicken, dafs aus angesäuerten Kupfersulfatlösungen stets glatte, dichte Kupferniederschläge erhalten werden, während das bei mäfsigen Stromdichten (z. B. 0.2 bis 0.4 Amp./qdm in $^1/_4$-normaler Kupfersulfatlösung) aus neutraler Lösung gewonnene Kupfer ein eigentümlich „knospiges“ Aussehen besitzt, indem viele, häufig in regelmäfsigen Reihen angeordnete Erhöhungen die Kathodenfläche bedecken. Infolge dieser Erscheinung ist die Verteilung des Stromes über die Kathode eine sehr ungleichmäfsige, und es kann zwischen diesen Erhöhungen in deutlich sichtbarer Menge Kupferoxydul auftreten, obgleich die mittlere Stromdichte viel höher ist als diejenige, bei welcher sonst eine solche Abscheidung zu beobachten ist.

Auch für die bei gewöhnlicher Temperatur mit sehr niedriger Stromdichte der Elektrolyse unterworfenen Kupfersulfatlösungen konnte die Annahme, dafs in ihnen Cuproionen, also Cuprosulfat enthalten ist, durch besondere Versuche als richtig erwiesen werden. Gelangen nämlich infolge des von dem benutzten Wasserstoffstrom bewirkten

Durchrührens des Elektrolyten von den an der Kathode entstandenen Cuproionen immer einige an die Anode, so kann hier ein Teil der Stromarbeit dazu verwandt werden, sie wieder mit erhöhter positiver Ladung zu versehen, sie in Cupriionen zurückzuverwandeln. Alsdann ist die aus der Anode in Lösung gehende Kupfermenge kleiner, als der aufgewandten Strommenge entspricht. Dafs dies in der That eintritt, liefs sich darthun, als wir in der oben beschriebenen Zersetzungszelle das Platinblech durch ein gleich grofses, elektrolytisch verkupfertes Kupferblech ersetzten, dies zur Anode machten und im übrigen ganz so verfuhren wie früher. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Übersicht III zusammengestellt, in welcher C_{CuSO_4}, $C_{H_2SO_4}$ und D die alte Bedeutung haben, Cu_I die Gewichtsabnahme der Anode, Cu_{II} die der verbrauchten Strommenge entsprechende Kupfermenge und d den Unterschied beider Gewichtsmengen bedeutet.

Übersicht III.

Vers.-No.	C_{CuSO_4}	$C_{H_2SO_4}$	D	Cu_I	Cu_{II}	d
46	2	—	0.03	0.2057	0.2113	0.0056
47	2	—	0.011	0.1326	0.1393	0.0067
48	2	—	0.003	0.0352	0.0416	0.0064
49	2	—	0.0012	0.0087	0.0171	0.0084
50	0.25	0.01	0.0012	0.0135	0.0262	0.0127

Es zeigt sich also in der That eine zu geringe Gewichtsabnahme der Anoden, und der Unterschied ist um so gröfser, je mehr der betreffende Elektrolyt zur Aufnahme von Cuproionen befähigt war. Unterläfst man das Durchrühren der Lösung, so erleidet die Anode nicht nur eine der aufgewandten Strommenge entsprechende, sondern sogar durch die freiwillige Lösung des Kupfers gesteigerte Abnahme, wie Versuch No. 51 zeigt:

Vers.-No.	C_{CuSO_4}	$C_{H_2SO_4}$	D	Cu_I	Cu_{II}	d
51	0.25	0.01	0.0012	0.0179	0.0167	+0.0013

Aus diesen Ergebnissen erhellt nun aber zugleich, dafs bei den in Übersicht II zusammengestellten Versuchen niemals soviel Cupro-

ionen in Lösung geblieben sind, als man nach den Werten von Cu_{III} in Übersicht II schliefsen sollte; ein sehr erheblicher Teil derselben ist stets an der Anode wieder in Cupriionen zurückverwandelt worden. Da aber die dort aufgeführten Mengen von Cuproionen jedenfalls einmal in der Lösung vorhanden waren, und es sich für uns um Vergleichswerte von möglichst hohem absolutem Betrage handelte, so haben wir stets Wert darauf gelegt, die Elektrolyse der Kupfersulfatlösungen in der Weise auszuführen, wie es oben beschrieben ist. Will man den Einflufs der Anoden praktisch unschädlich machen, so genügt es, wie besondere Versuche zeigten, sie mit Pergamentpapier gut zu umhüllen. Wie grofs die unter solchen Umständen in der Lösung noch verbleibende Menge von Cuproionen ist, zeigt folgender Versuch:

Vers.-No.	c_{CuSO_4}	$c_{H_2SO_4}$	D	Cu_I	Cu_{II}	Cu_{III}
52	2	0.01	0.003	0.0242	0.0294	0.0104

Man sieht, die wirklich in der Lösung bleibende Menge von Cuproionen ist nicht unerheblich.

Löslichkeit von Kupfer in Kupfersulfatlösungen.

Nachdem sich ergeben hatte, dafs bei Luftabschlufs sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch besonders bei 100° durch Elektrolyse in Kupfersulfatlösungen Kupferoxydulsulfat in gewisser Menge sich bildet, lag der Schlufs nahe, dafs Kupfer entsprechend der Gleichung $Cu + CuSO_4 = Cu_2SO_4$ bez. $Cu + \overset{++}{Cu} = 2\overset{+}{Cu}$ sich bis zu einem bestimmten Betrage in Kupfersulfat lösen müsse.

Man weifs ja, dafs Kupfer, welches in Kupfersulfatlösung taucht, zumal bei Gegenwart freier Säure, da, wo es aus der Lösung heraustritt, infolge der Einwirkung des Luftsauerstoffes stark angegriffen wird, und auf die gleiche Ursache hat man es zurückgeführt, wenn man auch bei höheren Stromdichten bei der Elektrolyse der Luft ausgesetzter Kupfersulfatlösungen oft weniger Kupfer an der Kathode erhielt, als der aufgewandten Strommenge entsprach.

Man hat, wie es scheint, bisher allgemein geglaubt, dafs Kupfer bei Ausschlufs der Luft in Kupfersulfat unlöslich sei. SCHUSTER[1]

[1] *Proc. Roy. Soc.* **55**, 84.

hat diese Ansicht durch Versuche zu stützen gesucht, bei denen er ein Kupferdrahtnetz dem Angriff angesäuerter 20°/₀iger Kupfersulfatlösung 1 oder 2 Wochen lang in luftleer gepumpten, zugeschmolzenen Glasröhren aussetzte. Es ergab sich stets eine kleine 1 bis 2 mg betragende Gewichtsabnahme des Kupfers. SCHUSTER glaubte diese auf nicht völlig erreichten Luftabschlufs zurückführen zu sollen und das Kupfer für thatsächlich unlöslich in Kupfersulfatlösungen erklären zu dürfen.

Dafs dem aber keineswegs so ist, konnten wir durch Versuche darthun, bei denen wir sorgfältig verkupferte Kupferbleche unter dauernd von Wasserstoff durchströmten Kupfersulfatlösungen eine Zeit lang verweilen liefsen, und bei denen der Luftzutritt zu der Lösung in derselben Weise vermieden wurde, wie es oben für die elektrolytischen Versuche beschrieben ist. Es wurde mit 30—40 qcm grofsen Blechen gearbeitet und diese bei gewöhnlicher Temperatur 18—20 Stunden, bei 100° 2 Stunden mit Kupfersulfatlösungen behandelt. Waren diese neutral, so schieden sich je nach den Versuchsbedingungen mehr oder weniger erhebliche Mengen schön krystallisierten Kupferoxyduls auf den Kupferblechen ab; man ist also bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Zuhilfenahme des elektrischen Stromes im stande, die Bildung von Cuprit hervorzurufen.

Während in solchen Fällen die Gewichtszunahme der Kupferbleche die Abnahme überwog, zeigten diese bei Anwesenheit hinreichender Säuremengen stets Gewichtsabnahmen, und zwar war es hierzu

Übersicht IV.

Vers.-No.	C_{CuSO_4}	$C_{H_2SO_4}$	$t = 18°$	$t = 100°$
53	2	—	−3.6	+36.8
54	0.25	—	+1.7	+11.3
55	0.05	—	+2.8	+11.4
56	2	0.01		+40.0
57	0.25	0.01		+60.9
58	0.05	0.01		−8.5
59	0.25	0.1		−33.9
60	0.05	0.1		−17.0
61	2	1.0	−6.0	−75.1
62	0.25	1.0	−2.0	−26.5
63	0.05	1.0	−4.2	−14.1

wieder bei gewöhnlicher Temperatur nur nötig, die Lösung in Bezug auf freie Schwefelsäure $^1/_{100}$-normal zu machen, während bei 100° gröſsere, mit der Konzentration des Kupfersulfats wachsende Säuremengen in den Kupfersulfatlösungen notwendig waren. In der vorstehenden Übersicht IV sind die Gewichtsänderungen verzeichnet, welche Kupferbleche unter den in den einzelnen Spalten verzeichneten Versuchsbedingungen erlitten haben; die Zahlen bedeuten Milligramme und beziehen sich auf 40 qcm Oberfläche.

Diese Zahlen bedürfen nach den oben über die Löslichkeitsverhältnisse einwertiger Kupferionen in Kupfersulfatlösungen gemachten Darlegungen keiner weiteren Erläuterung.[1] Besonders hervorzuheben ist, daſs Kupfer in Kupfersulfatlösungen sich um so reichlicher löst, je konzentrierter sie sind. Die Schwefelsäure übt bei dem Vorgange keine unmittelbare Mitwirkung aus, wie denn bei Luftabschluſs Kupfer in 100° heiſser normaler Schwefelsäure sich auch bei unseren Versuchen als völlig unlöslich erwies.[2]

Man ist nun auch ohne Schwierigkeiten in der Lage, die von heiſsen Kupfersulfatlösungen aufgenommenen Mengen der Cuproionen so zu steigern, daſs beim Erkalten der Lösung metallisches Kupfer auskrystallisiert. Wir haben zu dem Zweck in ein Einschluſsrohr aus Verbrennungsröhrenglas, dem im unteren Drittel seiner Länge eine schwache Einschnürung gegeben war, eine Kupferdrahtnetzspirale so eingestellt, daſs sie im oberen Teil des Rohres verblieb. Wurde nun das Rohr zum groſsen Teil mit einer in Bezug auf Kupfersulfat und Schwefelsäure normalen Lösung beschickt, zugeschmolzen und alsdann mehrere Stunden mit seinem oberen Teil in einem auf 200° erhitzten Röhrenofen eingelegt, während der unterhalb der

[1] Daſs bei den Versuchen No. 56 und 57 mehr Kupferoxydul entsteht als bei No. 53 und 54, dürfte darin seinen Grund haben, daſs in letzterem Falle das Kupfer sich sehr schnell mit einer ziemlich dichten Oxydulschicht umkleidet, welche den weiteren Zutritt der Kupferlösung beeinträchtigt, während in schwach saurer Lösung das Kupferoxydul langsamer und in besser ausgebildeten, die Oberfläche nicht so dicht bedeckenden Krystallen sich ausscheidet. — Zu bemerken ist, daſs natürlich unter nicht bewegter Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erheblich niedrigere Werte der Löslichkeit erhalten werden, als die obigen sind. In vier Wochen gab so ein Blech von 40 qcm an eine Lösung von $C_{CuSO_4} = 2$ und $C_{H_2SO_4} = 0.01$ 25 mg ab.

[2] Unter ausgekochtem, vor Luftzutritt geschütztem Wasser überzog sich verkupfertes Kupferblech stets nach kürzerer oder längerer Zeit mit einer gelbroten Haut von Kupferhydroxydul. Ob ganz reines Kupfer sich ebenso verhält, muſs dahingestellt bleiben.

Einschnürung befindliche Teil aus dem Ofen herausragte, so erschienen nach dem Erkalten des Rohres die Wände seines unteren Teiles mit Krusten schöner Kupferkrystalle bedeckt, welche sicherlich einen hohen Grad von Reinheit besitzen. Man ist also gewissermaſsen im stande, Kupfer aus seiner angesäuerten Sulfatlösung umzukrystallisieren. Wir haben somit den umkehrbaren Vorgang

$$Cu + \overset{++}{Cu} \rightleftarrows 2\overset{+}{Cu}.$$[1]

Nachdem wir die Thatsache, daſs Kupfer in Kupfersulfatlösungen löslich ist, genügend erhärtet haben, sind wir im stande, die Verhältnisse bei der Elektrolyse 100° heiſser Kupfersulfatlösungen bezw. die unter Anwendung sehr kleiner Stromdichten bei gewöhnlicher Temperatur in Kupfersulfatlösung sich abspielenden Vorgänge vollständig zu übersehen. Das Anodenkupfer reagiert mit den benachbarten Cupriionen und bildet Cuproionen, und der ankommende positive Strom findet, wenn seine Dichte sehr klein ist, oder durch Erwärmen auf 100° die Lösungsgeschwindigkeit des Kupfers sehr gesteigert wird, stets genügend Cuproionen vor, um sich darauf beschränken zu können, sie in Cupriionen umzuwandeln. An der Kathode leistet unter den genannten Bedingungen der Strom nichts anderes, als Cuproionen aus Cupriionen zu erzeugen, und diese gehen, sobald ihre Menge einen bestimmten kleinen Betrag überschritten hat, von selbst unter Abscheidung metallischen Kupfers wieder in Cupriionen über, bezw. geben sie Kupferoxydul. Bei dieser Betrachtungsweise erscheint also die oben unter den erwähnten Bedingungen sich abspielende Einwirkung des Stromes an der Anode als die vollständige Umkehrung deren an der Kathode. Ganz das Gleiche ist ja, wie man weiſs, für die unter anderen Bedingungen erfolgende Auflösung metallischen Kupfers zu Cupriionen und deren Wiederabscheidung an der Kathode in Gestalt von Kupfer der Fall. Es verlaufen beide Vorgänge, ohne daſs ein Polarisationsstrom auftritt, und man ist daher, wie man weiſs, in der Lage, selbst mit den niedrigsten Badspannungen die Elektrolyse des Kupfersulfats auszuführen.

Die oben ausgesprochene Ansicht, daſs die Erzeugung einwertiger Kupferionen durch den Strom auch bei gesteigerten Strom-

[1] Ähnlich dürfte vielleicht der Vorgang bei der Entstehung des Hämatinon- oder Aventuringlases sein; hierbei bildet sich zu Anfang in hoher Temperatur wohl Kupferoxydulsilikat, welches bei niederer Temperatur unter Auskrystallisieren von Kupfer in Kupferoxydsilikat sich verwandelt.

dichten noch stattfindet, findet ihre Bestätigung in Beobachtungen, welche wir über die

Elektrolyse der Kupfersulfatlösungen mit sehr hohen Stromdichten gemacht haben. Bei diesen Versuehen dienten als Elektrolyte meist Lösungen von umkrystallisiertem Kupfersulfat des Handels; die Kathoden bestanden aus reinstem Elektrolytkupfer und die Anoden wurden (im Gewicht von je 500—600 g) hergestellt, indem Kupfer aus gewöhnlichem Kupferblech in stark saurer, gesättigter Kupfersulfatlösung mit etwa 0.2 Volt Badspannung und 1 Amp./qdm Stromdichte elektrolytisch übertragen wurde. Um die Unterschiede, welche die Stromdichte zwischen den Rändern und der Mitte der Elektroden zeigte, möglichst auszugleichen, wurden bei diesen wie bei vielen im folgenden noch zu besprechenden Versuchen ziemlich grofse Elektroden (12 × 13 qcm) angewandt. Sie wurden, die Kathode zwischen den Anoden, in ein hohes, schmales Glasgefäfs von der Form eines Rechteckes eingehängt; zum Durchrühren der Lösung leistete uns eine dem kürzlich von Mylius und Fromm[1] beschriebenen Rührwerk nachgebildete Vorrichtung treffliche Dienste. Der benutzte elektrische Strom wurde von einer Akkumulatorenbatterie geliefert. Mit neutraler, doppelt normaler Kupfersulfatlösung als Elektrolyt wurden in dieser Weise folgende Ergebnisse erhalten.

Übersicht V.

Vers.-No.	Stromdichte in Amp./qdm	Badspannung in Volt	Versuchsdauer	Versuchsergebnis an der Kathode
64	6.0	3.7	20 Min.	Festanhaftender, krystallin. dunkelroter Niederschlag von mit viel Cu_2O durchzogenem Kupfer.
65	2.0	1.4	4 Stunden	Hellrotes, krystall. Kupfer, dem überall Kupferoxydul beigemengt war.
66	1.1	1.5	20 Stunden	Hellrotes, an den Rändern oxydulhaltiges Kupfer.
67	1.0	0.75	18 Stunden	Hellrotes Kupfer, in welchem kein Cu_2O nachweisbar.
68	2.0	0.75	2½ Stunden	Desgleichen.

[1] *Diese Zeitschr.* **9**, 160.

Das Vorhandensein des Kupferoxyduls lehrt meist schon der Augenschein. In zweifelhaften Fällen genügt es, die zu untersuchende Stelle mit einem Tropfen konz. Salzsäure zu betupfen und dann ein wenig Wasser zuzusetzen, um am Auftreten eines dunklen Ringes und der Abscheidung von Kupferchlorür bezw. dem Ausbleiben dieser Erscheinungen die Anwesenheit oder Abwesenheit des Kupferoxyduls zu erkennen. Um im letzteren Fall ganz sicher zu sein, haben wir die Platten, an denen wir in der genannten Weise kein Oxydul nachweisen konnten, noch eine Zeit lang in eine $^1/_{100}$-norm. schwefelsaure doppelt normale Kupfersulfatlösung als Anoden eingehängt und mit einer Stromdichte von 0.1 Amp./qdm elektrolytisch angeätzt und dann erst auf Oxydul geprüft.

Man sieht aus Übersicht V, dafs das zuerst nur bei sehr niedrigen Stromdichten auftretende Kupferoxydul bei hohen Stromdichten in reichlicher Menge wieder erscheint, und zwar um so stärker, je dichter der Strom ist. Es zeigt sich aber auch, dafs sein Erscheinen nicht unmittelbar von der Stromdichte abhängt, sondern nur dann sich deutlich bemerkbar macht, wenn gleichzeitig die Badspannung einen gewissen Betrag überschritten hat. Dieser dürfte die Höhe derjenigen Spannung sein, welche zur Wasserzersetzung notwendig ist, hier wenig mehr als 1 Volt, und wir erklären uns die Thatsache, dafs die Menge des Kupferoxyduls bei hohen Stromdichten sich wieder stark vermehrt, in der Weise, dafs jetzt die kleine Menge vom Strom erzeugter Cuproionen in der Nähe der Kathode mit einer verhältnismäfsig stark gesteigerten Zahl von Hydroxylionen zusammentrifft, welche der an der Kathode stattfindenden Wasserzersetzung ihre Entstehung verdanken. Es wird daher jetzt der Wert des Löslichkeitsproduktes aus den Konzentrationen der Cupro- und Hydroxylionen deshalb überschritten, weil die letztere gesteigert ist, und da diese bei genügender Spannung mit der Stromdichte wächst, so nimmt auch die Menge des Kupferoxyduls mit dieser zu.

Dafs die vorstehenden Beobachtungen nicht so zu deuten sind, dafs die einwertigen Kupferionen, die wir an der Kathode annehmen mufsten, der Wechselwirkung des Kathodenkupfers mit den Cupriionen der Lösung ihren Ursprung verdanken, erhellt aus Versuch 53, welcher zeigt, dafs unter obigen Versuchsbedingungen auf diesem Wege kein Kupferoxydul auskrystallisieren kann.

Nach unserer oben geäufserten Ansicht erscheint die Bildung des Kupferoxyduls in den vorliegenden Fällen als ein ähnlicher Vorgang

wie derjenige ist, durch den bei der Elektrolyse neutraler Zinksulfatlösungen an der Kathode kleine Mengen von Zinkoxyd entstehen. Auch im vorliegenden Fall vermag eine sehr kleine Säuremenge die Oxydulbildung, selbst bei hoher Badspannung, ganz auszuschliefsen: Aus $^1/_{100}$-norm.-schwefelsaurer, doppelt normaler Kupfersulfatlösung schlug sich bei einer Stromdichte von 7.3 Amp./qdm und 6.6 Volt Badspannung in einer $^1/_2$ Stunde keine Spur Oxydul an der Kathode nieder, obgleich die Temperatur des Bades auf 40° stieg.

In Verfolg der Ähnlichkeit, welche die Bildung des Kupferoxyduls unter Umständen mit derjenigen des Zinkoxyds an der Kathode hat, liegt die Ansicht nahe, dafs die bei hohen Stromdichten zu beobachtende

Entstehung des dunkelroten pulverförmigen Kupfers

ähnlich wie diejenige des Zinkschwammes auf eine Beimischung von Kupferoxydul zum Kupfer zurückzuführen sei. Die folgenden Versuche verdeutlichen die im wesentlichen schon bekannten Bedingungen der Entstehung des pulverigen Kupfers.

Übersicht VI.

Vers.-No.	C_{CuSO_4}	$C_{H_2SO_4}$	Stromdichte in Amp./qdm	Badspannung in Volt	Beschaffenheit des Kathodenkupfers
69	2	—	13		Stellenweise pulverig.
70	2	—	10		Dicht, hellrot.
71	2	0.01	7.3	6.5	Schön hellrot.
72	1	1.0	7		Pulverig.
73	1	1.0	4		Festhaftend, hellrot.[1]
74	0.25	—	1.0	4.1	Dunkelrot, pulverig.
75	0.25	—	0.7	0.6	Schön hellrot.
76	0.25	1.0	1.8	0.6	Dunkelrot, pulverig.
77	0.05	—	0.3	2.0	Desgleichen.
78	0.05	—	0.15	0.5	Hellrot, festhaftend.

Es zeigt sich also, dafs das pulverige, rote Kupfer sowohl aus saurer wie aus neutraler Lösung sich abscheidet, dafs seine Entstehung nicht an bestimmte Badspannungen, sondern allein an die Stromdichte gebunden ist, und dafs die Grenze derselben, oberhalb deren pulveriges Kupfer auftritt, mit der Konzentration der Kupfer-

[1] Die Temperatur stieg auf 35°.

lösungen steigt.[1] Die Untersuchung der dunkelroten Kupferniederschläge ergab, dafs in den weitaus meisten Fällen in ihnen kein Kupferoxydul nachweisbar war, nur gelegentlich, z. B. unter den Bedingungen von Versuch No. 74, zeigte es sich in Spuren. Andererseits aber kann, wie Versuch No. 64 schon zeigte, metallisches Kupfer sich neben viel Kupferoxydul als dichter, glatter, festanhaftender Beschlag abscheiden; die Entstehung des dunkelroten, pulverförmigen Kupfers dürfte daher nicht durch eine Oxydulbildung veranlafst sein. Gegen die Ansicht, dafs der „Zinkschwamm" dadurch entstehe, dafs mitausfallendes Zinkhydroxyd die Krystallisation des Zinks störe, spricht dieser Umstand nicht; denn Zinkhydroxyd ist amorph, Kupferoxydul aber tritt stets krystallisiert und zwar gleich dem Kupfer im regulären System auf. Die Erscheinungen der Abscheidung des pulverigen Kupfers dürften sich denen anderer Metallpulver, z. B. von Zinkstaub, auf elektrolytischem Wege an die Seite stellen, und in der wohl schon oft gehegten Ansicht, dafs das pulverige Kupfer nur zu sehr schneller Krystallisation gezwungenes, metallisches Kupfer sei, eine ausreichende Deutung finden.

Statt des dunkelroten tritt ein hellrotes, krystallines, aber auch leicht von der Kathode zu entfernendes Kupferpulver auf, wenn man doppelt normale, neutrale Kupfersulfatlösung bei etwa 50° mit einer Stromdichte von 18 Amp./qdm elektrolysiert.

Im Anschlufs hieran wollen wir nicht unterlassen, einige Beobachtungen über

Das sogenannte „schwarze" Kupfer

hier mitzuteilen, welches, wie bekannt, bei der Elektrolyse sehr verdünnter Kupfersulfatlösungen mit hohen Spannungen an der Kathode sich bildet. Die hierüber auf der diesjährigen Naturforscherversammlung von Ullmann vorgetragenen Untersuchungen sind uns nur im kurzen Auszüge[2] bisher bekannt geworden; wir haben aber mit Rücksicht auf diese Arbeit unsere Versuche nicht weiter ausgedehnt, als es für uns zur Vervollständigung unseres Überblickes über die Erscheinungen bei der Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen notwendig erschien.

[1] Dieser Umstand bringt es mit sich, dafs bei der quantitativen elektrolytischen Bestimmung des Kupfers aus schwefelsaurer Lösung häufig die zuletzt ausfallenden Teile desselben eine lockere Beschaffenheit besitzen und nicht fest an der Kathode haften.

[2] *Chem. Ztg.* **20**, 808.

Es wurde $^1/_{20}$-normale, neutrale Kupfersulfatlösung bei den folgenden Badspannungen und zugehörigen Stromstärken bezw. Stromdichten elektrolysiert (die Kathodenoberfläche betrug 58 qcm):

	I.	II.	III.	IV.
Spannung	3	4	3.6	11 Volt.
Stromstärke	0.26	0.20	0.30	0.50 Amp.
Stromdichte	0.44	0.35	0.5	0.8 Amp./qdm.

An der Kathode trat, wenn der Vorgang ohne Umrühren erfolgte, ein tief schwarzer, oft flockiger Niederschlag auf neben Wasserstoffbläschen. In Berührung mit der Luft geht derselbe ziemlich schnell in rotbraunes Kupferpulver über; Kupferoxydul oder eine von dessen Verbindungen liefs sich in ihm nicht nachweisen. Wurde nun aber der Elektrolyt genügend durchgerührt, so erschien an der Kathode nur dunkelrotes, pulveriges Kupfer; unterbrach man das Rühren, so erschien wieder schwarzes Kupfer, während gleichzeitig die Stromstärke sank und die Spannung anstieg. Diese Versuche lassen die Deutung zu, dafs die Entstehung des „schwarzen" Kupfers an eine sehr hohe Verdünnung der Kupfersulfatlösung gebunden ist. Im vorliegenden Falle sowohl als auch in $^1/_{10}$-norm. Kupfersulfatlösung, in der man bei hoher Stromdichte ebenfalls die Bildung des schwarzen Kupfers noch beobachten kann, stellt der Strom in unmittelbarer Nähe der Kathode die notwendige starke Verdünnung der Lösung her; rührt man um, so werden solche Konzentrationsunterschiede dauernd beseitigt, und statt des schwarzen Kupfers tritt dunkelrotes auf.

In von vornherein sehr verdünnten, z. B. $^1/_{100}$-normalen Kupfersulfatlösungen entsteht daher bei der für die vorerwähnten Versuche angewandten Stromdichte von 0.4 Amp./qdm und der notwendigen hohen Spannung von 17 Volt stets schwarzes Kupfer, ob man während des Versuches umrührt oder nicht. Es setzt sich an einzelnen Stellen über die ganze Kathode hin fest und bildet vielfach sehr zarte, verästelte Gebilde. Anwesenheit von freier Säure wirkt dem Entstehen des schwarzen Kupfers entgegen, und zwar um so leichter, je höher die Stromdichte und je konzentrierter die Kupfersulfatlösung ist.

Das Aussehen des schwarzen Kupfers erinnert in hohem Mafse an dasjenige der Metalllegierungen, welche Mylius und Fromm[1] bei

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **27**, 630.

der Fällung sehr verdünnter Kupferlösungen durch ein positiveres Metall beobachtet haben. Da auch in den vorliegenden Fällen Kupferionen in grofser Verdünnung im Augenblick der Entionisierung mit Wasserstoffionen zusammentreffen, so möchten wir die Vermutung hegen, dafs im „schwarzen“ Kupfer eine Wasserstofflegierung[1] des Kupfers vorliegt, zumal man beobachten kann, dafs da, wo kein schwarzes Kupfer an der Kathode sich ansetzt, Wasserstoffbläschen erscheinen, nicht aber am schwarzen Kupfer selbst. Wie andere auf feuchtem Wege entstehende Kupferlegierungen oxydiert sich auch das „schwarze“ Kupfer leicht an der Luft unter Wasserbildung und Zurücklassung fein verteilten, rotbraunen Kupfers.

Eine Stütze für unsere Auffassung der Natur des schwarzen Kupfers möchten wir in einigen seine Entstehung bei Gegenwart von Ammoniumnitrat betreffenden Beobachtungen erblicken. Eine $^1/_{100}$-normale, neutrale (aus reinem, krystallisiertem Kupfernitrat bereitete) Kupfernitratlösung giebt ebenso wie die entsprechende Sulfatlösung an der Kathode einen sammetartigen, lockeren Niederschlag von schwarzem Kupfer bei einer Stromdichte von 0.35 Amp./qdm und einer Spannung von 10 Volt. Setzt man jetzt der Lösung so viel Ammoniumnitrat hinzu, dafs sie davon 0.1 v. H. enthält, und rührt sehr lebhaft um, so erscheint kein schwarzes sondern rotes Kupfer bei einer Stromdichte von 0.39 Amp. und 9 Volt Spannung, und gleichzeitig unterbleibt die Wasserstoffentwickelung. Unterbricht man das Rühren, so überzieht sich das rote Kupfer wieder mit schwarzem, es treten daneben Wasserstoff auf und dünne Schleier von Kupferoxyd. Setzt man gröfsere Mengen von Ammoniumnitrat der Lösung hinzu, macht man sie z. B. in Bezug auf dieses Salz 0.5- oder 1 $^0/_0$ig, so bedarf es auch keines lebhaften Rührens mehr, um an der Kathode nur rotes Kupfer erscheinen zu lassen. Die Spannung sinkt aber dann freilich sehr stark, auf 2—3 Volt; bei obigem Versuch aber dürfte die Änderung der Stromverhältnisse durch den Zusatz des Ammoniumnitrats so gering sein, dafs man folgern darf, dieses Salz wirke der Abscheidung des schwarzen Kupfers entgegen, offenbar, indem es den an der Kathode erscheinenden Wasserstoff zu seiner Reduktion verbraucht. Das schwarze Kupfer unterscheidet sich hierdurch also wesentlich vom schwarzen,

[1] Es erscheint nicht notwendig, eine unmittelbare Beziehung einer solchen Kupferwasserstofflegierung mit dem bekannten Kupferwasserstoff anzunehmen.

oxydhaltigen Zink, dessen Entstehung, wie bekannt ist, durch Anwesenheit von Ammoniumnitrat sehr befördert wird.

Das schwarze Kupfer entsteht nur bei verhältnismäſsig hohen Stromdichten und den entsprechend hohen, eine Wasserzersetzung herbeiführenden Spannungen. Bei niederen Stromdichten erhält man auch aus sehr verdünnten Kupfersulfatlösungen hellrotes, metallisches Kupfer, dem sich auch hier schlieſslich Kupferoxydul zugesellen kann (vergl. Versuche No. 44 und 45).

Nachdem im vorstehenden das Verhalten des Kupfers in seinen Sulfatlösungen an der Kathode besprochen ist, sollen nun noch einige

Das Verhalten des Kupfers an der Anode

betreffende Beobachtungen mitgeteilt werden, welche in folgender Übersicht zusammengestellt sind.

Übersicht VII.

Vers.-No.	Stromdichte in Amp./qdm	Badspannung in Volt	Säuregehalt der Elektrolyter in Äquival.	Beobachtungen an der Anode
79	0.1	0.2	—	Kein Kupferoxydul.
80	0.32	unter 0.5	—	Deutliche Abscheidung von Kupferoxydul.
81	0.5	0.6	—	Es scheidet sich ein gelber, amorpher Niederschlag ab.
82	1.0	0.75	-	
83	2.0	1.5	—	
84	0.32	unter 0.5	0.01	Kein Kupferoxydul.
85	1.0	0.5	0.01	Desgleichen.
86	7.3	1.5	0.01	Reichliche Mengen des gelben Niederschlages treten auf; Temp. d. Bades 40°.
87	8.3	2.6	1.0	Geringe, aber deutlich erkennbare Mengen Kupferoxydul entstehen.

Diese Beobachtungen beziehen sich auf doppelt normale Kupfersulfatlösungen, von denen die zu Versuch Nr. 79, 80, 84 und 85 aus sehr sorgfältig durch Umkrystallisieren gereinigtem, die anderen aus gewöhnlichem Kupfersulfat hergestellt waren. Die Anoden bestanden aus Blechen von Handelselektrolytkupfer oder wurden, z. B.

für die ebengenannten Versuche von uns selbst durch elektrolytische Übertragung aus reinem Handelskupfer hergestellt.

Man sieht, es bildet sich bei langsam steigender Stromdichte auch an der Anode Kupferoxydul, bezw. statt seiner ein gelber, amorpher Niederschlag. Dieser erwies sich als eine Cuproverbindung und war stets schwefelsäurehaltig, so dafs er wohl als ein basisches Cuprosulfat angesprochen werden darf; seine Entstehungsbedingungen wurden nicht näher festgestellt. Die Badspannung ist für die Bildung von Cuproionen an der Anode, wie man sieht, nicht wesentlich. Zu ihrer Erklärung scheint uns die Annahme am meisten sachgemäfs, dafs der Strom aus der Anode unmittelbar auch einwertige Kupferionen in die Sulfatlösung überzuführen vermag. Deren Konzentration kann dann bei hoher Stromdichte in der unmittelbaren Nähe der Anode so grofs werden, dafs sich aus der konzentrierten Lösung statt des Kupferoxyduls basisches Cuprosulfat abscheidet, welches selbst aus schwach saurer Lösung noch zu erhalten ist; erhöht man aber den Säuregehalt, so treten selbst bei aufserordentlich gesteigerter Stromdichte an der Anode nur Spuren von Kupferoxydul auf. Die Schwefelsäure, welche ja Kupferoxydul unter Zurücklassung metallischen Kupfers in Kupfersulfat überzuführen vermag, beeinträchtigt offenbar die Bildung von Cuproionen an der Anode.

Daher steht es auch zu unserer obigen Annahme nicht in Widerspruch, wenn Bolton[1] fand, dafs Kupfer bei mäfsigen Stromdichten in Kupfersulfatlösungen, welche sämtlich in Bezug auf freie Schwefelsäure normal waren, aus der Anode ausschliefslich in Gestalt zweiwertiger Ionen in Lösung geht. Der genaueren Prüfung unserer obigen Annahme durch Bestimmung des Gewichtsverlustes der Anoden in Berührung mit schwächer sauren Kupferlösungen und bei hohen Stromdichten steht aber die Schwierigkeit entgegen, dafs man dabei das Abfallen kleiner Teilchen von den Anoden kaum vermeiden kann.

Dafs das Kupfer jedoch sehr wohl in der Lage ist, einwertige Kupferionen unmittelbar in Lösungen zu senden, hat ebenfalls Bolton gezeigt; er fand, dafs derselbe Strom aus Kupfer doppelt soviel Kupfer löste, wenn es mit Salzsäure in Berührung war, als wenn es in Schwefelsäure tauchte. Dementsprechend beobachtete Lorenz,[2] dafs, wenn man Chlorkalium zwischen einer Kupferanode



[1] *Zeitschr. Elektrochem.* 2, 73, 93, 183.
[2] *Diese Zeitschr.* 12, 438.

und einer Platinkathode elektrolysierte, in der Lösung sich reines Kupferhydroxydul ausschied.

Da nun unter allen Umständen die aus Kupferanoden in Sulfatlösungen übergehenden Mengen von Cuproionen verhältnismäfsig klein sind, so zeigt sich ein sehr erheblicher Unterschied im Potential des Kupfers gegen chlorhaltige und gegen SO_4-haltige Elektrolyte. Diesen Vergleich, der, soviel uns bekannt, bisher noch nicht durchgeführt wurde, haben wir zur Vervollständigung unserer Beobachtungen angestellt. Wir haben dabei in Lösungen von sorgfältig umkrystallisiertem Kupfersulfat bezw. Kupferchlorid verkupferte Kupferstäbe eingetaucht, diese mit der bekannten Kalomel-Quecksilbernormalelektrode verbunden und die elektromotorischen Kräfte der so erhaltenen Ketten nach dem Kompensationsverfahren unter Benutzung eines einfachen Kapillarelektrometers bestimmt. Als Vergleichselemente dienten zwei WESTON'sche Elemente aus $Cd \mid CdSO_4 \mid Hg_2SO_4 \mid Hg$, deren jedes beim Vergleich mit einem CLARK-Element die elektromotorische Kraft 1.020 Volt ergab und sehr konstant beibehielt. Das mit dieser Versuchsanordnung gemessene Potential $Cu \mid n.\text{-}CuSO_4$ ergab sich, wenn dasjenige der Normalelektrode = — 0.56 Volt gesetzt wurde, zu —0.585 Volt, also in Übereinstimmung mit dem hierfür von NEUMANN[1] gefundenen Werte. Die weiteren von uns gemessenen Potentialsprünge zwischen Kupfer und verschiedenen Elektrolyten sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt:

Übersicht VIII.

$Cu \mid n.\text{-}H_2SO_4$	−0.471 Volt.	$Cu \mid n.\text{-}HCl$	−0.268 Volt.
$Cu \mid n.\text{-}K_2SO_4$	−0.422 „	$Cu \mid n.\text{-}KCl$	−0.31 „
$Cu \mid$ mit Na_2SO_4 gesättigte $n.\text{-}CuSO_4$	−0.569 „	$Cu \mid$ mit NaCl gesättigte $n.\text{-}CuCl_2$	−0.38 „

Das Potential $Cu \mid n.\text{-}CuCl_2$ konnte selbst nicht ermittelt werden, da der am Kupfer sehr schnell sich bildende Überzug von Kupferchlorür die Bestimmung störte. Die obigen Messungen, welche häufig mit verschiedenen Kupferstäben wiederholt und jedesmal bis zum Eintritt völliger Konstanz in der beobachteten elektromotorischen Kraft fortgesetzt wurden, zeigen, dafs das Potential des Kupfers gegenüber chlorhaltigen Elektrolyten erheblich höher ist, als gegen entsprechende SO_4-haltige Lösungen und dafs dasjenige gegen nor-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **14**, 229.

male Schwefelsäure zu demjenigen gegen normale Salzsäure sich (absolut genommen) etwa wie 2:1 verhält. Dies ist nun in erster Annäherung das Verhalten, welches Kupfer zeigen müfste, wenn es einmal zweiwertige und im anderen Falle einwertige Ionen in Lösung sendet. Die oben nebeneinander gestellten Lösungen sind nun aber keineswegs streng miteinander vergleichbar, wir können daher aus ihnen auch keine eingehenderen Schlufsfolgerungen ziehen.

Bei dieser Gelegenheit haben wir auch das Potential des Kupfers gegen die Lösung seines Chlorürs bestimmt. Dazu wurde eine ausgekochte normale Chlorkaliumlösung in der Wärme und unter Luftabschlufs mit reinem Kupferchlorür gesättigt und alsdann erkalten gelassen. Das Glasfläschchen, in dem dies vorgenommen wurde und das ganz mit der Lösung angefüllt war, war mit einem Kork verschlossen, durch welchen ein verkupferter Kupferdraht und ein enges Glasrohr hindurchgeführt war. Letzteres war mit der Lösung erfüllt und verband diese mit einem normale Chlorkaliumlösung enthaltenden Gefäfs, in welches auch das Ableitungsrohr der Normalelektrode tauchte. Die Messung der elektromotorischen Kraft dieser Kette gab für das Potential

Cu | mit Cu_2Cl_2 gesättigtes n.-KCl   −0.43 Volt,

also einen erheblich niedrigeren Wert als Kupfer in Kupferchloridlösung gegeben hatte; in dieser ist die Konzentration der $\overset{+}{Cu}$-Ionen viel geringer, als in der Kupferchlorürlösung.

Es erschien nun auch möglich, die im Voraufgehenden gemachte Annahme, dafs auch in eine Kupfersulfatlösung eine kleine Menge einwertiger Kupferionen aus der Anode übergehen können, auf Grund folgender Überlegung durch Messung des Potentials des Kupfers zu prüfen. Der Vorgang $Cu + \overset{++}{Cu} = 2\overset{+}{Cu}$ dürfte wohl elektromotorisch unwirksam sein. Wenn aber aus dem Kupfer unmittelbar einwertige Ionen hervorgingen, so mufste sein Lösungsdruck steigen, wenn deren Menge wuchs. Es dürfte nun wahrscheinlich sein, dafs in konzentriertere Kupfersulfatlösung mehr einwertige Kupferionen übergingen als in verdünnte, da sie sich dort besser halten können als hier. Ist dies aber der Fall, so müssen wir, da dann in der Potentialformel

$$\pi = \frac{0.0002\ T}{n} \log \frac{P}{p}$$

n wächst, während p abnimmt, bei grofsen Konzentrationsunterschieden von Kupfersulfatlösungen Konzentrationsketten erhalten,

deren elektromotorische Kraft kleiner ist als diejenige, welche nach der bekannten Formel

$$\pi = \frac{2v}{u+v} \cdot \frac{0.0002\ T}{n} \log\frac{p_1}{p_2}$$

berechnet werden kann; in dieser bedeuten u und v die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen, T die absolute Temperatur, n die Wertigkeit des Kations und p_1 und p_2 die osmotischen Drucke der Kupferionen in der konzentrierteren bezw. der verdünnteren Kupfersulfatlösung.

Die elektromotorischen Kräfte der mit Kupfersulfat gebildeten Konzentrationsketten sind von Moser[1] gemessen worden und zeigen völlige Übereinstimmung mit den nach obiger Formel berechneten Werten. Freilich hat Moser mit verhältnismäfsig geringen Konzentrationsunterschieden gearbeitet; wir haben daher noch einige sehr verdünnte Kupfersulfatlösungen mit normaler Kupfersulfatlösung verbunden und ihre elektromotorischen Kräfte bestimmt. Es ergab sich:

	π beob.:	π ber.:
Cu n.-$CuSO_4$ $\frac{n}{10}$ $CuSO_4$ | Cu	0.022 Volt	0.0280 Volt
Cu n.-$CuSO_4$ $\frac{n}{100}$ $CuSO_4$ | Cu	0.035 „	0.0576 „
Cu n.-$CuSO_4$ $\frac{n}{1000}$ $CuSO_4$ | Cu	0.062 „	0.0892 „

Die Werte π ber. wurden unter Zugrundelegung der von Kohlrausch[2] mitgeteilten Messung der Leitfähigkeit von Kupfersulfatlösungen bei 18° und der Hittorf'schen[3] Bestimmung der Überführungszahl des Kupfers in $^1/_{12}$-normaler Sulfatlösung erhalten. Sie liegen zumal in den beiden letzten Fällen erheblich höher als die beobachteten Werte von π, und dies könnte im Sinne obiger Darlegungen als Beweis dafür aufgefafst werden, dafs in der That Kupfer, welches sich Kupfersulfat gegenüber elektromotorisch bethätigt, einwertige Kupferionen aussendet. Doch möchten wir den oben angeführten Werten kein allzu grofses Gewicht beilegen, da der Bestimmung der elektromotorischen Kräfte von Konzentrationsketten des Kupfersulfates, zumal bei Anwendung verdünnter Lö-

[1] *Wiedem. Ann.* **3**, 201.
[2] Ostwald's *Allgem. Chem.* 2a, S. 770.
[3] Ebendaselbst S. 612.

sungen gewisse, ihrem Wesen nach uns unbekannt gebliebene Unsicherheiten anhaften, die es schwer machen, bei wiederholten Messungen zu konstanten Werten zu gelangen. Die oben unter π beob. mitgeteilten Zahlen sind die höchsten, welche schliefslich gefunden wurden und dann auch unter veränderten Bedingungen immer wieder erhalten wurden. Wir glauben trotzdem die in Rede stehende Frage als eine noch der endgültigen experimentellen Entscheidung bedürftige bezeichnen zu müssen.

Die im vorstehenden mitgeteilten Versuchsergebnisse über die Einzelheiten der bei der Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen auftretenden Erscheinungen sind in mehrfacher Hinsicht der Anwendung fähig; vor allem zeigen sie den

Weg zur Verminderung der Fehler des Kupfervoltameters.

Durch die für die Wägung so bequeme Form des Kupferniederschlags bietet das Kupfervoltameter dem Silbervoltameter gegenüber erhebliche Vorzüge. Wegen seiner geringen Kostspieligkeit benutzt man es bekanntlich zur Messung grofser Strommengen ganz allgemein und beschickt es dann mit angesäuerter, kalt gesättigter Kupfersulfatlösung, um seinen Widerstand möglichst zu vermindern und um bei Verwendung kleinerer Elektroden weniger Gefahr zu laufen, dafs sich pulveriges Kupfer abscheidet. Vermeidet man durch Wahl geeignet grofser Elektroden, dafs die Stromdichte die hierdurch gezogene Grenze (etwa 2 Amp./qdm[1]) überschreitet, so kann man beliebig starke Ströme mit dem Kupfervoltameter genau messen, da die geringe, durch Einwirkung des Luftsauerstoffs von der Kathode sich wieder lösende Kupfermenge dem gesamten Kupferniederschlag gegenüber verschwindet.

Wie grofs bei mittleren Stromdichten der durch den Luftsauerstoff hervorgerufene Fehler ist, hat GANNON[2] dadurch festgestellt, dafs er 2 Kupfervoltameter hintereinander schaltete, von denen das eine an der Luft, das andere im hochluftverdünnten Raume sich befand, und die im Laufe von höchstens 3 Stunden in ihnen abgeschiedenen Kupfermengen bestimmte. Es zeigte sich, dafs bei Strom-

[1] Hält man den Elektrolyten im Kupfervoltameter in dauernder Bewegung, so kann man die Stromdichte bis nahe an den aus Übersicht VI zu entnehmenden Wert von Amp./qdm steigern.

[2] *Proc. Roy. Soc.* 55, 66.

dichten von 1 Amp./qdm kein Unterschied zwischen den beiden Kupferniederschlägen bemerkbar war, und dafs bei Dichten von 0.7 bis 0.27 Amp./qdm unter Luftzutritt höchstens 0.05 bis 0.13 v. H. weniger Kupfer als bei Luftabschlufs gefunden wurden.

Die Fehler des Kupfervoltameters bei der Messung mittlerer Strommengen sind vor einiger Zeit Gegenstand einer Untersuchung von Oettel[1] gewesen, welcher fand, dafs man zu ihrer Vermeidung als Elektrolyten eine angesäuerte und alkoholhaltige, nicht gesättigte Kupfersulfatlösung anzuwenden hat. Er schlägt eine solche vor, welche auf 1000 g Wasser 150 g krystallisiertes Kupfersulfat, 50 g Schwefelsäure und 50 g Alkokol enthält, also in Bezug auf die ersten beiden Bestandteile etwa normal ist. Oettel glaubt nach Versuchen, die er an einem mit Platinanode versehenem Kupfervoltameter anstellte, dafs die Rolle des Alkohols darin bestehe, an der Anode entstehende Überschwefelsäure zu reduzieren, ehe sie an die Kathode gelangen und dort vom Strom reduziert werden könne. So richtig diese Deutung für den von Oettel ins Auge gefafsten seltenen Fall ist, so bleibt sie doch nicht stichhaltig für Kupferanoden und die dabei in Frage kommenden niedrigen Spannungen an den Polen des Kupfervoltameters. Die folgenden Versuche bestätigen dies; bei ihnen wurden die Kupfermengen miteinander verglichen, welche aus einem nach Oettel's Vorschrift hergestellten und einem ebenso, nur ohne Alkoholzusatz bereiteten Elektrolyten vom gleichen Strom auf gleich grofsen Kathoden niedergeschlagen wurden. Diese hingen zwischen zwei ihnen an Gröfse gleichenden Anoden.

Übersicht VIII.

Vers.-No.	Stromstärke in Amp.	Stromdichte in Amp./qdm	Zeitdauer des Versuches in Stunden	Kupfer aus alkoholhaltig. Elektrolyt	Kupfer aus alkoholfreiem Elektrolyt	Unterschied beider
88	0.56	1.12	2	1.3274	1.3269	-0.0005
89	0.16	0.32	3	0.5548	0.5546	-0.0002
90	0.08	0.16	8½	0.8030	0.8019	-0.0011
91	0.04	0.08	56	2.4507	2.4479	-0.0028

Bei höheren Stromdichten liegen also die Unterschiede der mit oder ohne Alkoholzusatz erhaltenen Kupfermengen in den Grenzen der Versuchsfehler; erst bei niederen Dichten treten sie deutlicher

[1] *Chem. Ztg.* 17, 543 und 577.

hervor. Würde die Überschwefelsäure in den vorliegenden Fällen eine Rolle spielen, so müfsten die Abweichungen mit der Stromdichte zunehmen. Die Wirkung des Alkohols dürfte darin bestehen, dafs er die Konzentration der Kupferionen und damit die Löslichkeit des Kupfers in seiner Sulfatlösung stark vermindert. Man kann die gleiche Wirkung noch nicht erreichen, wenn man, wie es für Versuch Nr. 91 geschah, den Kupfergehalt in der alkoholfreien Lösung auf den vierten Teil herabsetzt.

Man wird also bei Messung geringerer Strommengen gut thun, nach OETTEL's Vorschrift mit alkoholhaltiger Kupfersulfatlösung zu arbeiten, und kann aufserdem die durch den Alkoholzusatz keineswegs aufgehobene Löslichkeit des Kupfers in der Kupfersulfatlösung noch dadurch auf einen sehr kleinen Betrag vermindern, dafs man mit möglichst kleinen Kathoden arbeitet. Welchen Grad der Genauigkeit man auf diesem Wege mit dem Kupfervoltameter erlangen kann, zeigt folgender Vergleich mit einem Silbervoltameter:

Übersicht IX.

Vers.-No.	Stromstärke in Amp.	Stromdichte in Amp./qdm	Zeitdauer des Versuches in Stunden	Kupfer im Kupfervoltameter	Kupfer, entsprechend dem Silber im Silbervoltam.	Unterschied beider
92	0.05	0.39	5	0.2807	0.2808	−0.0001
93	0.025	0.20	6	0.1626	0.1624	+0.0002
94	0.01	0.8	14	0.1584	0.1593	−0.0009
95	0.0054	0.4	17	0.1024	0.1029	−0.0005
96	0.025	0.05	6	0.1578	0.1596	−0.0018
97	0.005	0.04	14	0.0745	0.0777	−0.0035
98	0.005	0.01	15	0.0756	0.0829	−0.0073

Das Kupfervoltameter giebt also, wie auch bekannt, bei zu niedrigen Stromdichten für die Messungen kleiner Strommengen leicht erhebliche Fehler; durch richtige Wahl der Stromdichte aber lassen sich, wie man sieht, Stromstärken von einigen Hundertel Ampère noch mit befriedigender Schärfe und solche von 0.01 bis 0.005 Amp. mit einem Fehler von etwa 0.5 vom Hundert bestimmen. Im letzten Falle stellt man sich die Kathoden her, indem man Kupferdrähte von etwa 1 mm Stärke am Ende breit klopft. Der Widerstand eines so hergerichteten Kupfervoltameters ist kein beträchtlicher; er liefs sich auf wenige Ohm beschränken.

Die bei der vorbeschriebenen Anordnung noch auftretenden kleinen Fehler machen sich zumal bei Messungen geltend, welche

sich auf längere Zeit erstrecken; sie lassen sich noch weiter einschränken, wenn man die Anwesenheit des Luftsauerstoffs ausschliefst, welcher die in die Lösung gelangenden Cuproionen immer wieder in Cuproionen übergehen läfst und dadurch die Löslichkeit des Kupfers in Kupfersulfat in starkem Mafse befördert. Man wird sich dann zweckmäfsig einer Versuchsanordnung, wie der Seite 109 beschriebenen bedienen, welche gestattet, im Kupfervoltameter während des Versuches eine Wasserstoffatmosphäre zu erhalten. Als Elektrolyten geben wir einer sehr verdünnten $^1/_{10}$- bis $^1/_{20}$-normalen Kupfersulfatlösung den Vorzug vor einer alkoholhaltigen, deren Alkoholgehalt sich beim Durchleiten von Wasserstoff dauernd vermindern würde, und machen sie in Bezug auf Schwefelsäure ungefähr normal, um dadurch einerseits der Entstehung von Cuproionen, noch weiter entgegenzuwirken, und um andererseits der Lösung die nötige Leitfähigkeit zu erteilen. Die Kathoden bestehen aus Platinblechen, welche in Glasröhren mittels angeschweifster Platindräthe eingeschmolzen werden und mit jenen in dem die Zelle verschliefsenden Gummistopfen dicht befestigt werden. Sie werden in ihrer Gröfse der zu messenden Stromstärke angepafst und befinden sich zwischen den Anoden, welche zweckmäfsig mit Pergamentpapier umhüllt werden. Die folgende Übersicht zeigt, welche Ergebnisse mit dieser Versuchsanordnung erzielt werden können:

Übersicht X.

Vers.-No.	Stromstärke in Amp.	Stromdichte in Amp./qdm	Zeitdauer des Versuches in Stunden	Kupfer im Kupfervoltameter	Kupfer entsprechend dem Silber im Silbervoltam.	Unterschied beider
99	0.05	0.36	5	0.2810	0.2808	+ 0.0002
100	0.025	0.18	6	0.1626	0.1624	+ 0.0002
101	0.01	0.1	14	0.1594	0.1593	+ 0.0001
102	0.0051	0.05	17	0.1030	0.1029	+ 0.0001
103	0.0025	0.024	über Nacht	0.0420	0.0425	0.0005
104	0.0010	0.05	„ „	0.0162	0.0164	− 0.0002
105	0.00025	0.025	etwa 40	0.0115	0.0122	0.0007

Man sieht, die Abweichungen der im Kupfervoltameter gefundenen Kupfermengen von den der Strommenge entsprechenden betragen stets nur Bruchteile eines Milligramms. Diese spielen allerdings bei Messung der kleinsten Strommengen die Rolle von mehreren Prozenten: sie noch weiter zu vermindern, lag nicht in unserer Absicht.

Ähnlich zuverlässige Messungen von kleinen Strommengen kann man mit dem Kupfervoltameter auch in der Weise vornehmen, daſs man den anzuwendenden Elektrolyten zuvor mit Cuproionen sättigt, indem man z. B. doppelt normale Kupfersulfatlösung einige Stunden bei 100° mit 0.1 Amp. elektrolysiert und die erkaltete Flüssigkeit als Elektrolyten benutzt. Unter diesen Bedingungen ist man unabhängig von der Stromdichte in der Zelle und der Konzentration des Elektrolyten; es wurden so folgende Ergebnisse erhalten:

Stromstärke in Amp.	Stromdichte in Amp./qdm	Kupfer im Kupfer-voltameter	Kupfer, entsprechend dem Silber im Silbervoltameter	Unterschied
0.0025	0.003	0.0420	0.0419	+0.0001
0.0010	0.0012	0.0181	0.0173	+0.0003

Auch für

die elektrolytische Kupferraffinerie

lieſsen sich aus unseren Versuchen einige Nutzanwendungen bezüglich der in der neueren Zeit scheinbar in Aufnahme kommenden Elektrolyse erwärmter Kupfersulfatlösungen[1] ziehen.

Diese empfiehlt sich, weil sich in der Wärme die Badspannung verringert, weil man also mit verhältnismäſsig groſsen Stromdichten arbeiten kann, ohne eine für die Reinheit des Kathodenkupfers schädliche Spannung zu überschreiten. In der That weiſs man aus der Untersuchung von Sack,[2] daſs die Leitfähigkeit sehr verdünnter Kupfersulfatlösungen von 18—40° schon etwa um 50 v. H. und bis 80° um 100 v. H. zunimmt. Einige von uns mit der für Elektrolysen in etwas gröſserem Maſsstabe oben beschriebenen Versuchsanordnung bei 40° und einer Stromdichte von etwa 0.9 Amp./qdm durchgeführten elektrolytischen Übertragungen von Kupfer, bei denen eine Lösung von 150 g Kupfervitriol und 50 g Schwefelsäure im Liter zur Anwendung kam, zeigten uns, daſs die Badspannung zwischen 18 und 40° von 0.24 auf 0.19 Volt herabgegangen war. Andererseits aber konnten wir beobachten, daſs das bei 40° ausgeschiedene Kupfer ein ganz besonders schönes Aussehen hatte, und daſs es an Zähigkeit dem unter sonst gleichen Bedingungen bei ge-

[1] Vergl. Borchers, *Elektrometallurgie* (2. Aufl.) S. 187 und 188.

[2] *Wiedem. Ann.* **43**, 212.

wöhnlicher Temperatur gewonnenen Kupfer überlegen ist. Auch der bei 40° verbleibende Anodenschlamm ist viel silberreicher und kupferärmer, als der bei gleicher Stromdichte bei 18° gewonnene; dieser sieht rotbraun, jener weifsgrau aus.

Die Analyse ergab im

bei 40° gewonnenen Anodenschlamm: Ag 10.2, Cu 1.4, Pb 86 %
bei 18° „ „ Ag 2.9, Cu 62.5 %.

Diesen mancherlei Vorteilen der elektrolytischen Ausscheidung des Kupfers aus warmen Sulfatlösungen steht als Nachteil der Umstand gegenüber, dafs mit steigender Temperatur die Löslichkeit des Kupfers im Elektrolyten zunimmt, wozu noch die verstärkte Einwirkung des Luftsauerstoffes kommt. Hierüber teilt GORE[1] einige die Verhältnisse bei 100° kennzeichnende Versuche mit. Wir haben durch folgende, jedesmal etwa 2 Stunden fortgesetzte Bestimmungen den Einflufs der Temperatur auf die Stromausbeute an Kupfer festgestellt, bei denen wieder eine Lösung von 150 g Kupfervitriol und 50 g Schwefelsäure in 1 l angewandt wurde.

Stromdichte:	0.3 Amp./qdm.	1 Amp./qdm.
$t = 50°$ Stromausbeute	100 %	100 %
72°	96 „	98 „
100°	47 „	83 „

Man kann also den Elektrolyten auf 50° erwärmen, ohne nennenswerte Einbufse an der Stromausbeute zu erleiden; auf 100° aber wird man die Temperatur des Elektrolyten nicht steigern, zumal dabei das Kupfer selbst bei 1.0 Amp./qdm Stromdichte sekundär und daher wohl auch in wenig dichter Form sich ausscheidet.

Schliefslich wollen wir nicht unterlassen, auf eine

Die Theorie des Bleisammlers

berührende Folgerung aus unseren Untersuchungsergebnissen hinzuweisen. Der Vorgang, dafs unter der Einwirkung des Stromes das Oxyd des einwertigen Kupfers an der Kathode erzeugt wird, dürfte ein Analogon zu den Vorgängen der Bildung der Superoxyde an der Anode sein. Hinsichtlich der Entstehung des Bleisuperoxyds bei der Elektrolyse von Bleilösungen stehen sich zur Zeit zwei Ansichten gegenüber. Nach der einen, zuerst von LE BLANC[2] auf-

[1] *The Electrolytic Separation of Metals*, S. 124.
[2] *Lehrb. der Elektrochemie*, S. 222 u. ff.

gestellten und in ihren wesentlichen Punkten von ELBS[1] verteidigten Betrachtungsweise führt der positive Strom an der Anode die ihm dort begegnenden zweiwertigen Bleiionen in vierwertige über; sobald das Produkt der Konzentration der vierwertigen Bleiionen mal der vierten Potenz derjenigen der Hydroxylionen seinen Grenzwert erreicht hat, scheidet sich Bleisuperoxyd ab. Nach der anderen, von LIEBENOW[2] herrührenden Ansicht, finden sich in Bleilösungen kleine Mengen $\overset{--}{\mathrm{PbO_2}}$-Ionen vor, welche leicht zu entionisieren sind und daher, sobald sie an die Anode gelangen, ihre Ladungen abgeben und Bleisuperoxyd bilden, während in der Lösung die ursprüngliche Konzentration der $\overset{--}{\mathrm{PbO_2}}$-Ionen sich wiederherstellt.

Ohne näher auf das Für und Wider beider Ansichten einzugehen, möchten wir darauf hinweisen, dafs unsere im Vorstehenden dargelegte Auffassung der Bildung des Kupferoxyduls an der Kathode völlig übereinstimmt mit LE BLANC's Ansicht von der Entstehung des Bleisuperoxyds an der Anode; die Annahme irgend welcher Sauerstoff und Kupfer enthaltenden Ionen scheint uns in unserem Falle ausgeschlossen zu sein. Während hier der negative Strom die auch auf rein chemischem Wege zu vollziehende Umwandlung zweiwertiger Kupferionen in einwertige bewirkt, erfolgt dort an der Anode die ebenfalls auch ohne Mitwirkung des Stromes zu erreichende Überführung zweiwertiger Bleiionen in vierwertige; die Ausscheidung der festen Oxyde ist erst die Folge dieser Vorgänge.

Ganz entsprechende Umladungen nehmen wir ja seit langer Zeit in vielen Fällen an: bekannt ist der Übergang des Anions der Mangansäure, $\overset{--}{\mathrm{MnO_4}}$ in dasjenige der Übermangansäure, $\overset{-}{\mathrm{MnO_4}}$ an der Anode; die Entstehung von Chromo- aus Chromi-, von Ferro- aus Ferriionen an der Kathode. Umgekehrt werden zweiwertiges Eisen, oder Kobalt, an der Anode dreiwertig, ebenso einwertiges Thallium, und es erfolgt z. B. für Eisen oder Thallium, je nach der Konzentration und dem Säuregehalt der Elektrolyte, mehr oder weniger starke Hydrolyse unter Abscheidung von Eisenoxyd bezw. Thallium-

[1] *Zeitschr. Elektrochem.* 3, 70.

[2] *Zeitschr. Elektrochem.* 2, 420, 495, 653; 3, 71, 100. Bezüglich der von SCHOOP vertretenen DARRIEUS'schen Theorie der Akkumulatoren vergl. ELBS und SCHÖNHERR, *Zeitschr. Elektrochem.* 1, 417, 468, 473 und 2, 162, 245, 273, 471.

sesquioxyd. Es scheint uns, dafs man auch die Entstehung des Bleisuperoxyds oder des Mangansuperoxyds an der Anode nicht deshalb, weil bei ihnen die Ausscheidung stets eine vollständige ist, als etwas Besonderes, sondern als einen Fall aus einer grofsen Anzahl ähnlicher Erscheinungen betrachten sollte. Diese Gesichtspunkte laden zu manchen weiteren Versuchen ein.

Dresden, den 23. November 1896.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. November 1896.

Referate.

Nordische Referate.

Bearbeitet von PALMAER.

Über die Bildung der Manganiverbindungen, von O. T. CHRISTENSEN. (*Bull. de l'Acad.*, [Kopenhagen 1896] 94—112).

Die Darstellung des Manganalauns durch die von älteren Autoren angegebenen Methoden gelingt nicht; auch mehrere vom Verf. ausgeführte neue Versuche zur Darstellung des Salzes ergaben nur ein negatives Resultat. Dagegen können verschiedene Manganisalze dargestellt werden durch Einwirkung der Übermangansäure auf Manganoxydul: $Mn_2O_7 + 8MnO = 5Mn_2O_3$. Z. B. wenn man eine gesättigte, mit etwas Eisessig versetzte wässerige Lösung der Orthophosphorsäure mit einer konzentrierten Lösung von Mangansulfat vermischt, auf 100° erwärmt und dann in Anteilen eine gesättigte Lösung von Kaliumpermanganat hinzufügt; es wird Manganiphosphat ausgeschieden. Alkalische Lösungen von Manganosalzen werden leicht zu Manganisalzen oxydiert; insbesondere wird durch Mangansalz FEHLING's Lösung reduziert, wobei Kupferoxydul ausgeschieden und Manganitartrat gebildet wird. Die alkalische Lösung des Manganitartrats giebt leicht Sauerstoff an oxydable Substanzen ab, nimmt sie aber beim Durchsaugen von Luft u. s. w. wieder auf und mag daher als Sauerstoffüberträger gebraucht werden.

Celsian, ein dem Anorthit entsprechender Baryumfeldspath aus Jakobsberg, von HJ. SJÖGREN. Vorläufige Mitteilung. (*Verhandl. des geolog. Vereins zu Stockholm* **17**, 578—582).

Das neue Mineral besteht aus reinem Barytfeldspath, $BaAl_2Si_2O_8$, welcher bisher nur als Bestandteil des Hyalophans aus Binnenthal und Jakobsberg sowie einiger Feldspathe mit geringem Baryumgehalt aus anderen Fundstätten bekannt war. Es kommt als farblose, krystallinische Masse nebst Schefferit und Manganophyll vor. Durchsichtig, glasglänzend. Härte über 6. In der Lötrohrflamme kaum schmelzbar. Spez. Gewicht 3.37. Spatbarkeit stimmt mit der der Feldspathe überein. Asymmetrisch. Analysiert von MAUZELIUS.

Mineralogische Mitteilungen. [22] **Bliabergsit und Ransätit, zwei neue Minerale aus Bliaberget, Vermland,** von L. J. IGELSTRÖM. (*Verh. d. geolog. Vereins zu Stockholm* **18**, 41—44).

Über Wärmeleitung und Ionenbewegung, von G. Bredig. (*Öfversigt af Vetenskaps-Akad. Förhandlingar. — Übersicht d. Verhandl. d. Akad. d. Wissenschaften, Stockholm* [1895] 665—671).

Verf. weist darauf hin, daſs ganz analoge Regelmäſsigkeiten, wie Höpker (*Dissertation*, Jena 1892) bei den Wärmeleitungsphänomenen in den Dämpfen von Aminbasen gefunden hat, auch vom Verf. (*Zeitschr. phys. Chem.* **13**, 257) für den Transport der Elektrizität in wässeriger Lösung durch die Kationen derselben Aminbasen konstatiert worden sind. Der Parallelismus bezieht sich ebensowohl auf den Einfluſs der Isomerie wie auf den Einfluſs der Gröſse des Alkyls. Verf. berechnet sogar aus den Kationenbeweglichkeiten mit Hilfe einer linearen Formel die Wärmeleitungskonstanten und findet dabei eine befriedigende Übereinstimmung mit den direkt gefundenen Zahlen. „Auch das Gesetz von Wiedemann und Franz beweist ja bereits für Leiter erster Klasse einen Parallelismus, ja sogar Proportionalität zwischen Wärmeleitungs- und Elektrizitätsleitungsvermögen. Ob der bei obigen Leitern zweiter Klasse gefundene Parallelismus auch ein allgemeinerer ist oder nur innerhalb engerer Gruppen gilt, können freilich erst weitere Versuche entscheiden.“ Verf. hebt vor, daſs die Kationenbeweglichkeit nicht etwa mit dem Wärmeleitungsvermögen wässeriger Lösungen von Aminbasen verglichen werden mag, „weil die Wärmeleitung in Lösung zumeist vom Lösungsmittel und nur wenig vom gelösten Körper geleistet wird, die Elektrizitätsleitung in der Lösung dagegen nahezu ausschlieſslich vom gelösten Körper allein.“ Schlieſslich wird der Einwand widerlegt, daſs es unstatthaft sei, die Eigenschaften von den Kationen NR_3H mit denen der Molekel NR_3 zu vergleichen. Es ist bereits durch die Arbeiten Ostwald's und seiner Schüler festgestellt, „daſs die Vergröſserung komplexer Ionen um ein H-Atom ceteris paribus keinen bedeutenden Einfluſs auf die Ionenbeweglichkeit ausübt und daher auch ihre Reihenfolge nicht wesentlich ändert.“

Über den Einfluſs des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit von V. Rothmund. (*Öfversigt af Vetenskaps-Akad. Förhandlingar. — Übersicht d. Verh. d. Akad. d. Wissenschaften, Stockholm* [1896] 25—40).

Bei diesen Versuchen wurde ein Reaktionsgefäſs in einem groben Eisencylinder gestellt und dort einem Drucke von 100—500 Atmosphären ausgesetzt. Der Eisencylinder stand in einem groſsen Wasserbade; darin tauchte auch ein zweites Versuchsgefäſs, worin gewöhnlicher Atmosphärendruck herrschte. Die Reaktionsgeschwindigkeiten in den zwei Gefäſsen wurden bestimmt und das Verhältnis beider berechnet. Die Versuchstemperatur war + 14 bis 16°. Zur Untersuchung gelangten die Inversion des Rohrzuckers durch normale Salzsäure sowie die Katalyse von Methyl- und Äthylacetat durch Salz- und Salpetersäure. Es stellte sich heraus, daſs die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Zuckerinversion um etwa 1% pro 100 Atm. abnahm, bei der Katalyse der Ester aber um 4% pro 100 Atm. zunahm. Bei Zusatz von Chlorkalium oder bei Änderung der Konzentration der Säure oder des Esters wurde der Einfluſs des Druckes nicht merklich geändert. Zur Erklärung wird eine Hypothese herangezogen, die von Arrhenius aufgestellt worden ist, um das enorme Wachsen der Geschwindigkeit mit der Temperatur zu erklären. (*Zeitschr. phys. Chem.* **4**, 233). Nach dieser Hypothese beruht die Reaktionsgeschwindigkeit bei

der Inversion auf der Menge „aktiver" Moleküle von Rohrzucker. Die Zahl solcher „aktiver" Moleküle sollte beim Zucker durch Druck vermindert, bei den Estern aber vermehrt werden.

Verbindungen der Palladiumsalze mit Alkylsulfiden, von E. Ardell. (Dissertation, Lund 1896, 40 Seiten.

Wird zu einer Lösung von Kaliumpalladiumchlorür eine berechnete Menge Äthylsulfid gefügt, so verschwindet bald der Geruch nach Sulfid und der Körper $Pd[(C_2H_5)_2SCl]_2$ wird als gelber, flockiger Niederschlag ausgeschieden. Derselbe wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, worin er unlöslich ist, getrocknet und am besten aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol umkrystallisiert. Er wird so in langen, glänzenden, gelbroten Prismen vom Schmelzpunkte 78° erhalten. Aus Palladiumnitrat wurde ein entsprechendes Nitrat, Schmelzpunkt 50°, erhalten. Durch doppelte Zersetsungen wurden aus dem Chloride und dem Nitrate die folgenden analog zusammengesetzten Salze erhalten: Bromid, Schmelzpunkt 98°, Jodid, tiefrot, in der Luft leicht zersetzlich und dabei bleigrau, Schmelzpunkt 110°, Nitrit, Schmelzpunkt 145°, Sulfat, Hydrat, Dichromat, Oxalat, Doppelsalz mit Palladiumchlorür, $Pd[(C_2H_5)_2SCl]_2 + PdCl_2$. Durch Verwendung von Methylsulfid erhielt Verf. das Chlorid, $Pd[(CH_3)_2SCl]_2$, sechsseitige Tafeln, etwas tiefer gefärbt als die Äthylverbindung, Schmelzpunkt 130°, Bromid, Schmelzpunkt 125°, Jodid, schwarzrot, Nitrat, Nitrit, Schmelzpunkt 45°, Sulfat. Mit Isobutylsufid, das nur träge reagiert, wurden erhalten: Chlorid, $Pd[(C_4H_9)_2SCl]_2$, vierseitige, gelbrote Tafeln, Schmelzpunkt 95°, Bormid, Schmelzpunkt 140°, Jodid, braunviolett, Schmelzpunkt 145°, Nitrat, Nitrit, Schmelzpunkt 155°, Sulfat. Endlich wurden mittels Isoamylsulfid, das am trägsten reagiert, dargestellt Chlorid, $Pd[(C_5H_{11})_2SCl]_2$, gelbbraune, vierseitige Tafeln, Schmelzpunkt 95°, Bromid, Schmelzpunkt 133°, Jodid, braunrot, Schmelzpunkt 143°, Nitrat, Nitrit, Schmelzpunkt 180°, Sulfat. Das Chlorid, Bromid und Jodid der Äthylsulfidbase sowie die Chloride der Methyl-, Isobutyl- und Isoamylbase wurden krystallographisch untersucht. Sie gehören sämtlich dem monosymmetrischen Systeme, mit Ausnahme der Isobutylsulfidverbindung, welche rhombisch ist. Palladoäthylsulfinbromid z. B. zeigte $a:b:c = 1.50322:1:0.97682$ und $\beta = 87°2'$. Das Äthylsulfinitrit ist rhombisch. Die Alkylsulfide wirken bei steigendem Kohlenstoffgehalt träger ein.

Isomere Verbindungen zu den obigen konnten nicht aufgefunden werden. Beim Platin giebt es aber eine α- und eine β-Reihe, welchen Blomstrand die Formeln $Pt^{s.s.Cl}_{\quad Cl}$ und $Pt^{s.Cl}_{s.Cl}$ erteilt (s = Alkylsulfid). Die Palladiumverbindungen sind mit den Salzen der α-Reihe isormorph und besitzen somit eine ähnliche Konstitution. Auch gelang es weder Verbindungen mit mehr als zwei Mol. Sulfid zu isolieren, noch Alkylsulfid zu den Salzen des vierwertigen Palladium zu addieren.

Durch gleichzeitige Einwirkung zweier Sulfide erhielt Verf. die gemischten Sulfinchloride

$Pd[(C_2H_5)_2S(C_4H_9)_2S]Cl_2, Pd[(C_2H_5)_2S(C_5H_{11})_2S]Cl_2, Pd[(C_4H_9)_2S)C_5H_{11})_2S]Cl_2$.

Bücherschau.

Unsere Kenntnisse in der Elektrolyse und Elektrosynthese organischer Verbindungen, von Dr. Walter Löb. (Encyklopädie der Elektrochemie. 8. Band. Halle 1896.)

In dem vorliegenden kleinen Büchlein hat der Verf. in sehr geschickter Weise die in der Litteratur vielfach verstreuten und zuweilen auch weniger zugänglichen Notizen über Elektrolyse und Elektrosynthese organischer Verbindungen gesammelt und in sehr übersichtlicher Weise zusammengestellt. Die Anordnung des Stoffes ist nach chemischen Prinzipien getroffen und trägt sehr zur Erleichterung der Übersichtlichkeit des Buches bei. Das Büchlein ist in jeder Hinsicht sehr empfehlenswert. *Richard Lorenz.*

Chemiker-Kalender 1897, von Dr. Rudolf Biedermann. (Berlin.)

Mit gewohnter Pünktlichkeit hat sich der Chemiker-Kalender auch in diesem Jahre eingestellt. Die Anordnung derselben ist im wesentlichen geblieben, wie im Vorjahre, so dafs also die Hauptzusätze in der Beilage zu finden sind. Der chemisch-technische Teil hat erhebliche Erweiterungen erfahren, die sich besonders auf die chemische Grofsindustrie und die Gruppe der Gährungsgewerbe erstreckt. Das Stiefkind des Chemiker-Kalenders aber ist die Elektrochemie, an deren raschem Fortschreiten und grofsem Tabellenmaterial auch die Beilage von 1897 vorübergeht. Es wäre sehr zu wünschen, dafs dieser Teil eine Umgestaltung erfahren würde, zumal das junge Gebiet ja gegenwärtig sehr im Aufblühen begriffen ist und eigentlich ein direktes Bedürfnis nach einer derartigen tabellarischen Zusammenstellung, wie sie sonst der Chemiker-Kalender bietet, vorhanden ist. Ganz einfach ist es allerdings nicht, hier gutes zu leisten, die Schwierigkeiten sind aber nicht unüberwindlich. Hoffen wir, dafs das gediegene und beliebte Werk in künftigen Jahrgängen auch nach dieser Seite ergänzt wird. *Richard Lorenz.*

Die Entwickelung der elektrochemischen Industrie, von Dr. Felix Oettel. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge von F. Arens). 1. Band, 3. Heft. Stuttgart 1896.

Der auf dem Gebiete der technischen Elektrochemie wohlbekannte Verf. unternimmt es, in kurzen Zügen ein Bild der Entwickelung der elektrochemischen Industrie zu entwerfen, welches ihm sehr gelungen ist. Es werden besonders die in der Technik wirklich geübten Methoden der Elektrochemie in den Vordergrund gestellt, während diejenigen, die blos als Vorschläge aufgetaucht sind, in den Hintergrund treten. Aus diesem Grunde ist eine kurze und klare Übersicht über das wirklich errungene eine willkomme Lektüre.

Richard Lorenz.

Über die Änderung der freien Energie bei Bildung unlöslicher Quecksilberverbindungen.

Von

STEFAN BUGARSZKY.

Mit 1 Figur im Text.

Dank den Untersuchungen und Messungen verschiedener Forscher, besonders denen von THOMSON[1] und BERTHELOT,[2] verfügen wir über ein grofses experimentelles Material bezüglich der Anderungen der gesamten Energie bei chemischen Reaktionen. Diese Gröfse kann aber in der chemischen Mechanik bei weitem nicht jene wichtige Rolle spielen, welche ihr die genannten Gelehrten zugeschrieben haben. Aus theoretischen Überlegungen von HORSTMANN,[3] GIBBS,[4] HELMHOLTZ,[5] VAN'T HOFF,[6] sowie anderen hat sich nämlich herausgestellt, dafs das gewöhnlich nach BERTHELOT benannte, aber von THOMSON viel früher[7] aufgestellte „Prinzip der gröfsten Arbeit" falsch ist, und dafs die Wärmetönung der chemischen Reaktionen und die Bildungswärme chemischer Verbindungen uns nicht in den Stand setzen, über die Zukunft eines chemischen Systems sicheres voraussagen zu können. Es erscheint demnach für unsere Wissenschaft äufserst wichtig, möglichst genau und in eben solchem Umfange, wie das für die gesamte Energie chemischer Reaktionen gröfstenteils schon geschehen ist, auch diejenige Gröfse zu bestimmen, welche uns über die Zukunft eines chemischen Systems wirklich sicheres sagen kann, nämlich die von HELMHOLTZ sehr passend bezeichnete, sogenannte freie Energie.

[1] *Thermochemische Untersuchungen* (Leipzig, 1882—1886).

[2] *Essai de mécanique chimique* (Paris, 1879).

[3] *Lieb. Ann.* (1873) **170**, 192.

[4] *Trans. Conn. Acad.* (1874—1878) **3**, 108—249 und 343—524; deutsche Ausgabe (1892): *Thermodynamische Studien*, übersetzt von OSTWALD.

[5] *Sitzungsber. Berl. Akad.* (1882), S. 22.

[6] *Etudes de dynamique chimique* (Amsterdam, 1884).

[7] Vergl. DUHEM, *Introduction à la méc. chim.* (Paris, 1893), S. 38—51.

Auf der Lehre von der freien Energie fufsend, hat Prof. NERNST in seinem wohlbekannten Lehrbuche[1] meisterhaft mit einfachsten Mitteln so zu sagen das ganze Gebäude der theoretischen Chemie aufgebaut; wegen der Einzelheiten und Beweisführungen sei mir deshalb erlaubt, auf das erwähnte Lehrbuch hinzuweisen (vergl. besonders S. 9—18 und 536—545). Nach dieser streng begründeten Lehre ist jeder bei konstant gehaltener Temperatur sich von selbst abspielende Prozefs mit Abnahme der freien Energie verbunden, so dafs, wenn wir die freie Energie des Systems vor der Umwandlung mit F_1 und nach dieser mit F_2 bezeichnen

$$F_1 - F_2 > O,$$

d. i. die Abnahme der freien Energie immer positiv ist; ruft also bei einem gegebenen chemischen System jede denkbare, mit den Bedingungen des Systems erträgliche, sogenannte virtuelle Reaktion eine Zunahme der freien Energie hervor, dann wird sich im System — ohne äufsere Einwirkung — keine Reaktion abspielen können, das System wird im Gleichgewicht sein. Es wird demnach als berechtigt erscheinen, als Mafs der Tendenz eines chemischen Systems, sich in ein anderes umzuwandeln, eben die dabei erfolgte Abnahme der freien Energie zu betrachten, und ebenso ist es wohl begründet, wenn NERNST — übereinstimmend mit VAN'T HOFF[2] und OSTWALD[2] — die freie, und nicht wie früher von THOMSEN und BERTHELOT angenommen worden ist, die gesamte Energieänderung als Mafs der von den Affinitätskräften geleisteten Arbeit festsetzt, und wenn endlich THAN die chemische Affinität kurz und präzis als freie Energie der Einheit des chemischen Systems definiert (wobei unter Einheit des chemischen Systems die in Molen[3] ausgedrückte, auf der einen Seite der Reaktionsgleichung befindliche Menge der reagierenden Körper zu verstehen ist).[4]

Um im experimentellen Teile dieser wichtigen Fragen die Lücke — wenn auch zu einem sehr geringen Teil — auszufüllen, unterzog ich mich auf Anraten des Herrn Prof. NERNST der Aufgabe, einige hierauf bezügliche Messungen auszuführen.

[1] *Theoretische Chemie* (Stuttgart, 1893).

[2] PINERŇA, *Los grandes problemas de la quimica contemporánea* (Santiago, 1893).

[3] OSTWALD, *Handb. f. phys.-chem. Messungen* (1893) S. 278.

[4] *Naturwiss. Ber. aus Ungarn* (1893) 11, 257.

Wollen wir die mit irgend welcher chemischen Reaktion verbundene freie Energieänderung bestimmen, so müssen wir dieselbe sich auf irgend einem umkehrbaren isothermen Wege abspielen lassen; die hierbei in maximo zu gewinnende äufsere Arbeit erscheint als äquivalenter Betrag der Abnahme der freien Energie, und es besteht zwischen dieser Gröfse ($\mathfrak{F}$), der gesamten Energieänderung (U) und absoluter Temperatur (T) der folgende Zusammenhang:

$$\mathfrak{F} - U = T\frac{d\mathfrak{F}}{dT} \qquad \text{I.}$$

(II. Hauptsatz der Thermodynamik in HELMHOLTZ'scher Form). Es sind schon mehrere solche Wege aufgefunden worden, mittels welcher wir chemische Prozesse umkehrbar und isotherm durchführen können, am einfachsten, leider aber nur in wenigen Fällen anwendbar, wenn wir die betreffende chemische Reaktion in einem umkehrbaren galvanischen Elemente zur Stromlieferung benutzen.[1] In diesem Falle erscheint als äquivalenter Betrag der Abnahme der freien Energie die elektrische Energie (E), so dafs wir schreiben können:

$$E - U = T\frac{dE}{dT} \qquad \text{II.}$$

(die sogenannte GIBBS-HELMHOLTZ'sche Gleichung).

Diese Gleichung wurde von verschiedenen Forschern, wie CZAPSKI,[2] GOCKEL,[3] JAHN,[4] sowie anderen geprüft und verifiziert. Sie kann deshalb im Falle, dafs behufs Bestimmung der freien Energieänderung chemischer Reaktionen die Stromlieferung benutzt wird — wie dies eben von mir geschieht — insofern von grofsem Nutzen sein, dafs sie einerseits die Richtigkeit unserer Voraussetzung über die in der Kette sich abspielende chemische Reaktion (falls wir die elektromotorische Kraft, sowie deren Änderung mit der Temperatur experimentell bestimmt haben und die Wärmetönung der Reaktion uns anderweit bekannt ist) zu prüfen, andererseits, im Falle, dafs über die in der Kette sich abspielende Reaktion kein Zweifel bestehen kann, die Wärmetönung der Reaktion zu berechnen und die Richtigkeit der thermochemischen Angaben zu kontrollieren gestattet.

[1] NERNST, *Theoret. Chemie*, S. 12, 552 und 555—560.
[2] *Wied. Ann.* (1884) **21**, 209.
[3] *Wied. Ann.* (1885) **24**, 618.
[4] *Wied. Ann.* (1886) **28**, 21 und 491.

Wenn wir in Formel I und II neben dem der freien auch den Begriff der gebundenen Energie einführen, so können wir, da das $T\frac{d\mathfrak{F}}{dT}$ bezw. (da $\mathfrak{F}=E$) $T\frac{dE}{dT}$ bis auf das Vorzeichen der bei dem betreffenden Prozefs gebundenen Energie ($\mathfrak{G}$) gleich ist

$$\mathfrak{G} = -T\frac{d\mathfrak{F}}{dT} = -T\frac{dE}{dT}$$ [1]

die Formel I und II einfacher schreiben

$$\mathfrak{F} + \mathfrak{G} = U. \qquad \text{III.}$$

Es ist daraus ersichtlich, dafs, wenn das Glied $\mathfrak{G}$ im Vergleich zu U klein ist, der BERTHELOT'sche Satz annäherungsweise zutrifft, streng aber nur, wenn $\mathfrak{G}=0$, also entweder der Faktor $\frac{d\mathfrak{F}}{dT}=0$ ist, also wenn die Änderung der freien Energie von der Temperatur, bei welcher sich der betreffende Prozefs abspielt, unabhängig ist, oder aber wenn $T=0$, also wenn die Umwandlung bei absoluter Temperatur sich vollzieht, zutrifft.

In den Gleichungen I bis III sind natürlich alle vorkommenden Energiearten in denselben Einheiten ausgedrückt gedacht; es empfiehlt sich die freie und gebundene Energie, wie dies in der Thermochemie für die gesamte Energie schon lange angenommen worden ist, in kalorischem Mafse, und zwar in sogenannten Gebrauchsgrammkalorien (die spez. Wärme des Wassers zwischen 15° bis 18° C. gleich 1 setzend) auszudrücken. Wir setzen alsdann in der Formel II U gleich der Wärmetönung der Reaktion in kalorischem Mafse ($=Q$) und multiplizieren,[2] falls E die elektromotorische Kraft der betreffenden umkehrbaren Kette in (wahren) Volts bezeichnet, die linke Seite mit dem Faktor $n \cdot \frac{96540 \times 10^7}{4176 \times 10^4} = n . 23117$, wobei 4176×10^4 als derzeit wahrscheinlicher Wert des mechanischen Wärmeäquivalents in Rechnung gebracht wurde[3] und n die Anzahl der elektrochemischen Äquivalente bedeutet, welche während der Umsetzung molekularer Mengen der reagierenden Körper an der Elektroden ausgeschieden werden (in unserem Fall $n=1$ oder 2). Es ist also zu schreiben

$$n . 23117 \left(E - T\frac{dE}{dT}\right) = Q,$$

[1] HELMHOLTZ, *Ges. Abh.* (1882) 2, 971 und 975.
[2] NERNST, *Theor. Chemie*, S. 552.
[3] WINKELMANN, *Handbuch der Physik* 2, 2. S. 415.

und da die Gröfse $n \cdot 23117\, E$ zugleich in kalorischem Mafse die Abnahme der freien Energie (F), die Gröfse $-n \cdot 23117\; T\frac{dE}{dT}$ die Änderung (Ab- oder Zunahme) der gebundenen Energie (G) darstellt, können wir auch schreiben

$$F+G=Q,\quad F=n\cdot 23117\cdot E,\quad G=-n\cdot 23117\cdot T\cdot\frac{dE}{dT}. \qquad \text{IV.}$$

Zur Messung wählte ich Reaktionen, bei welchen unlösliche Quecksilberverbindungen gebildet werden. Meine Gründe dafür waren folgende: 1. weil die Bedingung der Umkehrbarkeit des chemischen Prozesses in der Kette durch Anwendung sogenannter Elektroden zweiter Art[1] (Elektroden mit beweglichem Anion[2]) leicht zu erfüllen ist und 2. alsdann sowohl zur Kathode als Anode Quecksilber benutzt werden kann, welches leicht in reinem Zustande und gleichförmiger Beschaffenheit zu erhalten ist; 3. weil in neuester Zeit VARET[3] an sorgfältig dargestellten Quecksilberpräparaten thermochemische Messungen ausgeführt und aus diesen für die Bildungswärmen der Quecksilberverbindungen untereinander und mit Mefsresultaten von NERNST sehr gut übereinstimmende Werte erhalten hat.

Da Merkuriverbindungen in Berührung mit Quecksilber teilweise oder vollständig bald zu Merkuroverbindungen reduziert werden, wählte ich zu meinen Messungen (mit Ausnahme von HgS) nur Merkuroverbindungen. Die Ketten sollten eigentlich (aufser einem Falle, welcher später besprochen wird) nach folgendem Schema aufgebaut werden:

Hg | HgX (fest), 0.01 n.-KX | 0.01 n.-KY, HgY (fest) | Hg,

wobei X und Y zwei verschiedene Radikale (z. B. Cl, Br, $C_2H_3O_2$, J u. s. w.) bedeuten, welche mit einwertigem Quecksilber schwerlösliche Verbindungen bilden. Der chemische Prozefs, welcher bei dieser Anordnung bei metallischer Verbindung der Elektroden in der Kette vor sich geht, ist

HgX (fest) + KY (gelöst) = HgY (fest) + KX (gelöst),

wenn sich das Quecksilber unter HgX als Kathode erweist; wenn aber der positive Strom in der Kette vom Hg unter HgX zum Hg unter HgY fliefst, dann spielt sich in derselben die folgende chemische Reaktion ab:

HgY (fest) + KX (gelöst) = HgX (fest) + KY (gelöst).[4]

[1] NERNST, *Theor. Chemie*, S. 554.

[2] OSTWALD, *Lehrb. d. allgem. Chemie* (2. Aufl., 1893) [2] 1, 816.

[3] *Bull. Soc. Chim.* (1895) **13**, 451 und 759.

[4] Vergl. OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* (1893) **11**, 512 und GOODWIN, *Zeitschr. phys. Chem.* (1894) **13**, 577.

Nach der NERNST'schen Theorie der galvanischen Stromerzeugung[1] kommt jedoch bei dieser Anordnung der elektrische Strom nicht lediglich durch den chemischen Prozeſs zu stande, sondern wird noch von einem sogenannten Diffusionsstrom geschwächt, eventuell verstärkt, welcher sein Entstehen der an der Berührungsfläche von äquivalenten Lösungen zweier verschiedener Elektrolyte auftretenden Potentialdifferenz verdankt. Diese Potentialdifferenz können wir zwar mit Hilfe der allgemeinen PLANCK'schen Formel[2] aus den Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen K, X und Y berechnen und auf diese Weise an der experimentell gefundenen elektromotorischen Kraft die nötige Korrektion anbringen; da aber bei einer Versuchdauer von mehreren Tagen von der Berührungsfläche gegen die Elektroden hin die Diffusion schon ziemlich weit fortschreiten kann und die dadurch hervorgebrachten Konzentrationsunterschiede möglicherweise nicht unbedeutende Störungen verursachen, habe ich auf Anraten des Herrn Professor NERNST einen Kunstgriff benutzt, wodurch einerseits die erwähnte Potentialdifferenz auf einen kleinen, schon nicht mehr in Betracht kommenden Betrag gebracht und andererseits die Gefahr, daſs die Konzentration der Lösungen in der Nähe der Elektroden teilweise geändert wird, beseitigt wurde. Dieser Kunstgriff besteht nun in folgendem: Lösen wir den Elektrolyt KX bezw. KY in einer verhältnismäſsig vielmals konzentrierteren Lösung eines indifferenten Salzes KZ (bereiten wir etwa aus normaler Kaliumnitratlösung durch Auflösen von KCl resp. KBr eine solche, welche in Bezug auf letztere Salze $^1/_{100}$-normal ist), so entstehen an den Berührungsflächen dieser zwei Lösungen und normalen KZ-Lösung Potentialdifferenzen, welche höchstens nach einigen Zehntausendsteln von Volt zählen.

Um dies nachzuweisen, wollen wir mit Hilfe der PLANCK'schen allgemeinen Formel[3] die Potentialdifferenz an der Berührungsfläche von n.-KZ, welches auſserdem in Bezug auf KX 0.01-n. ist, und n.-KZ berechnen. Diese Potentialdifferenz $(\varphi_2 - \varphi_1)$ ergiebt sich für Zimmertemperatur, 18° C., aus der Formel

$$\varphi_2 - \varphi_1 = 0.02507 \log \xi \text{ Volt}, \qquad (1a)$$

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* (1889) 4, 129.

[2] *Wied. Ann.* (1890) 40, 561.

[3] Diese Formel findet man abgeleitet auch in JAHN's *Elektrochemie* (1895), S. 154 und 209.

wenn wir hierin den Wert von ξ aus der transcendenten Gleichung

$$\frac{\xi U_2 - U_1}{V_2 - \xi V_1} = \frac{\xi c_2 - c_1}{c_2 - \xi c_1} \cdot \frac{\log \frac{c_2}{c_1} - \log \xi}{\log \frac{c_2}{c_1} - \log \xi} \qquad 1\text{b)}$$

ausgewertet haben. Nun ist in unserem Falle:

$$U_1 = (C+\varepsilon) u, \quad U_2 = Cu, \quad c_2 = C,$$
$$V_1 = Cv + \varepsilon v', \quad V_2 = Cv, \quad c_1 = C + \varepsilon,$$

wenn C die Konzentration der K- bezw. Z-Ionen in KZ-Lösung, ε die Konzentration der aus KX stammenden K-Ionen bezw. X-Ionen, u die Wanderungsgeschwindigkeit von K, v die von Z, und v' die von X bezeichnet. Substituieren wir alle diese Werte in 1b, so folgt:

$$\frac{\xi Cu - (C+\varepsilon) u}{Cv - \xi (Cv + \varepsilon v')} = \frac{\xi C - (C+\varepsilon)}{C - \xi (C+\varepsilon)} \cdot \frac{\log \frac{C}{C+\varepsilon} - \log \xi}{\log \frac{C}{C+\varepsilon} + \log \xi};$$

da nun C etwa hundertmal gröfser ist als ε, so kann ε, als Summand neben C', mit grofser Annäherung vernachlässigt werden, dann vereinfacht sich die obige Gleichung zu

$$\frac{\xi Cu - Cu}{Cv - \xi (Cv + \varepsilon v')} = 1,$$

woraus

$$\xi = \frac{C(u+v)}{C(u+v) + \varepsilon v'} \qquad 2\text{a)}$$

und

$$\varphi_2 - \varphi_1 = 0.02507 \log \frac{C(u+v)}{C(u+v) + \varepsilon v'} \text{ Volt.} \qquad 2\text{b)}$$

Man sieht wohl aus diesen Formeln, dafs der Wert von ξ in der Nähe von 1, der entsprechende Logarithmus also in der Nähe von 0 liegen mufs, wodurch infolge der Potentialdifferenzen $\varphi_2 - \varphi_1$ keine gröfsere als höchstens einige zehntausendstel Volt zählende elektromotorische Kraft zur Geltung kommen kann.

Auf die Reinheit der benutzten Präparate habe ich grofses Gewicht gelegt; denn bei den ersten Versuchen, bei welchen zu Elektroden nur mittels Säure gereinigtes Quecksilber und als „chemisch rein" bezeichnete käufliche Präparate benutzt wurden, zeigten die Ketten keine gröfsere Konstanz als von einigen Tausendstel Volt. Ebenso zeigten die Ketten, bei welchen anstatt die betreffende schwerlösliche Quecksilberverbindung auf die Elektroden in Pulverform zu bringen, einige Tropfen Merkuronitratlösung — bis

zur entstehenden Trübung — zugesetzt wurden, in der elektromotorischen Kraft Unterschiede von mehreren 0.001 Volt (die Kette mit HgS sogar solche von einigen 0.01 Volt). Aufserdem dauerte es, sowohl wenn die betreffende Temperatur auf- als absteigend erreicht wurde, immer sehr lange (8—24 Stunden), bis sich ein leidlicher Gleichgewichtszustand hergestellt hatte.

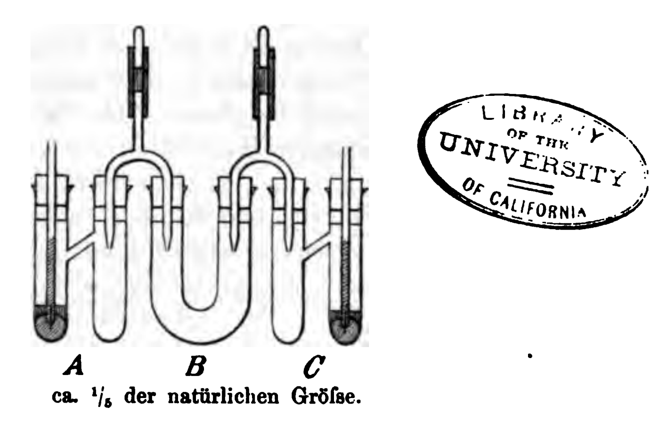
Nach diesen Erfahrungen stellte ich behufs Ermittelung endgültiger, in dieser Arbeit an einer späteren Stelle angeführter Mefsresultate die Ketten mittels sorgfältig dargestellten, eventuell gereinigten Substanzen her; diese Ketten zeigten eine sehr befriedigende Konstanz, indem die verschiedenen Bestimmungen nur um wenige zehntausendstel Volt voneinander abwichen. Was die Reinigung der angewandten Substanzen und Darstellung von Präparaten betrifft, sei nun kurz folgendes erwähnt.

Das Quecksilber wurde mit chemischen Mitteln gereinigt[1] und dann im Vakuum überdestilliert. Aus diesem wurde nach mehrtägigem Digerieren bei Zimmertemperatur mit (im Verhältnis 1:2 mit Wasser verdünnter) chemisch reiner Salpetersäure in schönen säulenförmigen Krystallen Merkuronitrat erhalten; die Zusammensetzung der Krystalle (durch Bestimmung des Quecksilbergehaltes) ergab sich zu: $HgNO_3 . H_2O$. Das so gewonnene Merkuronitrat war das Ausgangspräparat, mit Hilfe dessen die übrigen Quecksilberpräparate erhalten wurden. Zu diesem Zwecke bereitete ich ca. 0.5-n. Merkuronitratlösung, wozu natürlich nicht reines Wasser, sondern verdünnte (etwa 0.1-n.) Salpetersäure benutzt wurde. HgCl, HgBr, HgJ (gelbes und grünlich-gelbes), Hg_2O, Hg_2SO_4, $HgC_2H_3O_2$ wurden durch Fällung der Merkuronitratlösung mit der wässerigen Lösung der betreffenden Kaliumverbindung und zwar unter Anwendung ca. äquivalenter Mengen (aufser beim gelben HgJ, wo $HgNO_3$, und grünlich-gelbem HgJ, wo KJ im Überschusse benutzt wurden), und das HgS durch Einheiten von Schwefelwasserstoffgas dargestellt. Alle Niederschläge wurden vor Lichteinwirkung sorgfältig geschützt, sowie durch oftmaliges Dekantieren mit Wasser gut ausgewaschen. Das Trocknen des Merkuroacetats geschah durch mehrtägiges Stehenlassen im Vakuum über Phosphorpentoxyd, die anderen Quecksilberpräparate standen zu diesem Zwecke 8—12 Stunden hindurch in einem Trockenschrank bei 100° C. Die benutzten Kaliumsalze KNO_3,

[1] Ostwald, *Handbuch der phys.-chem. Messungen*, S. 100.

KCl, KBr, KJ, K_2SO_4 reinigte ich durch nötigenfalls mehrmaliges Umkrystallisieren, und vor dem Wägen wurde der etwaige Wassergehalt durch Erhitzen des Salzes in einer Platinschale und Abkühlenlassen im Exsiccator entfernt. Kaliumhydroxyd bereitete ich aus reinem metallischen Kalium, und aus der Lösung desselben in normalem Kaliumnitrat erhielt ich durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas eine 0.1-normale und aus dieser durch Verdünnen die 0.01-normale KSH-Lösung.[1]

Die Anordnung und Form der zum Aufbau der Kette benutzten Gefäfse zeigt die beigegebene schematische Zeichnung.



ca. 1/5 der natürlichen Gröfse.

Am Boden des Gefäfses *A* (Gehalt ca. 40 ccm) sieht man die eine Quecksilberelektrode, am Boden des Gefäfses *C* die andere. In die Elektroden tauchen die zum Wegführen des Stromes mit eingeschmolzenem Platindraht und Quecksilber versehenen Glasröhren, und auf den Elektroden liegen in 1—3 mm dicker Schicht die betreffenden, aus schwerlöslichen Merkuroverbindungen bestehenden Niederschläge (Depolarisatoren) HgX und HgY; ins Gefäfs *A* kommt in n.-KNO_3 (bezw. $KC_2H_3O_2$) gelöst die 0.01-normale KX- und in *C* die 0.01-normale KY-Lösung, *B* enthält n.-KZ (KNO_3- bezw. $KC_2H_3O_2$-) Lösung. Durch Zwischenschalten der mit n.-KNO_3-(bezw. $KCrH_3O_2$-) Lösung gefüllten U-Röhre wird auch — wie schon früher erwähnt — das Hindiffundieren von X-Ionen zur Elektrode in *C* und das der Y-Ionen zur Elektrode in *A* während der Versuchsdauer (3—4 Tage),

[1] KSH wurde anstatt K_2S über dem Depolarisator HgS benutzt, weil ja das K_2S in Wasser hydrolytisch beinahe vollständig in KOH und KSH zerfällt, und es sich hier nicht um OH- sondern um SH-Ionen handelt.

sowie das Vermischen der Elektrodenflüssigkeiten durch etwaige Druckdifferenzen gewifs ausgeschlossen.

Behufs Konstanthaltung der Temperatur wurden die Ketten in einem Thermostat gehalten; konstante mittlere Temperatur wurde durch beständiges Durchströmenlassen des Wasserleitungswassers, 0° C. durch schmelzendes Eis, und eine Temperatur von etwa 43° C. durch einen Dampfregulator,[1] welcher als Flüssigkeit ein passendes Gemisch von Ätheralkohol enthielt, erhalten.

Zur Messung der elektromotorischen Kraft der Elemente habe ich mich des Kompensationsverfahrens nach POGGENDORF-DU BOIS REYMOND[2] unter Benutzung eines sehr empfindlichen Galvanometers als Nullinstrument (THOMSON's astatisches Spiegelgalvanometer mit ca. 3200 Ohm Widerstand) bedient. Zur Kompensation standen in zwei durch einen vernachlässigbaren Widerstand miteinander verbundenen Widerstandskasten Widerstände von 1 bis 40000 Ohm zur Verfügung. Die Kompensation geschah durch mehrere, aber wenigstens durch zwei Widerstandsverhältnisse, wobei der zur Messung benutzten bekannten gröfseren elektromotorischen Kraft ca. 10000 bezw. 20000 Ohm und der zu messenden wenigstens 1000 Ohm Widerstand entsprechen. Als Arbeitselement diente ein grofses Leclanchéelement. Es erwies sich bei Benutzung des erwähnten äufseren Widerstandes während der einzelnen Messungen als vollständig konstant und änderte seine elektromotorische Kraft auch in einigen Tagen nur um einige Tausendstel Volt. Dieselbe betrug 1.507 Volt und der innere Widerstand schwankte zwischen 0.5 bis 1.5 Ohm, so dafs er vernachlässigt werden konnte. Das Arbeitselement wurde vor und nach jeder Messungsreihe mit einem Clarkelement verglichen, das einerseits mit einem von der physikalischen Reichsanstalt geprüften Normal-Clarkelement kontrolliert worden war. Die erste Messung geschah erst, nachdem die Ketten nach der Zusammenstellung etwa 2 Stunden im Thermostat gestanden hatten; nach 2 Stunden wurde das Messen wiederholt und am folgenden Tage 10—14 Stunden nach der zweiten Messung) nochmals durchgeführt. Die Resultate dieser verschiedenen Messungen stimmten gewöhnlich bis auf wenige (1—3) Zehntausendstel Volt untereinander, so dafs also die Flüssigkeiten an den Elektroden schon nach etwa 2 Stunden bezüglich der schwerlöslichen Quecksilber-

[1] OSTWALD, *Handbuch der phys.-chem. Messungen* (1893), S. 70.
[2] KOHLRAUSCH, *Leitfaden der prakt. Physik* (7. Aufl., 1892), S. 313.

verbindungen als gesättigt anzunehmen waren, und als endgültiges Meſsresultat der Mittelwert der erwähnten drei Meſsreihen genommen werden konnte. Zeigte die Kette nach 2 Stunden noch keine konstante elektromotorische Kraft (wie z. B. bei Anwendung der schwerlöslichsten Quecksilberverbindung, HgS als Depolarisator), so wurde die Kette in Intervallen von 4—8 Stunden solange nacheinander gemessen, bis die Unterschiede der nacheinander gewonnenen Meſsresultate auf einige Zehntausendstel Volt sanken, was bei der Kette mit HgS erst nach etwa 36 Stunden eintrat.

Bei den Temperaturen von 18.5° und 43.5° C. wurden die Messungen derart ausgeführt, daſs die betreffenden Temperaturen sowohl absteigend, als ansteigend erreicht wurden. Für die elektromotorische Kraft ergaben sich in beiden Fällen bis auf mindestens ± 0.0003 Volt gleiche Werte, sodaſs ich mich bei 0° C. mit dem Einstellen der Elemente von höherer Temperatur auf die niedrigere absteigend, begnügen konnte.

Die Mittelwerte der Meſsresultate, sowie die anderweit nötigen Daten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

(Siehe Tabelle I auf S. 156 und 157.)

Die aus den in der vierten und fünften Spalte der nachfolgenden Tab. I angeführten Meſsresultaten mit Hilfe der Formel IV berechnete Abnahme der freien bezw. der gebundenen Energie, welche während der Umwandlung der in den Reaktionsgleichungen ausgedrückten Mengen der reagierenden Körper stattfindet, ist in der unten folgenden Tabelle II zusammengestellt. Die Wärmetönung der Reaktion wurde — mit Ausnahme der Reaktionen 10 und 6 (s. die obengenannte Tabelle), wo von THOMSON[1] bezw. VARET[2] direkte Meſsresultate vorliegen — mit Hilfe des wohlbekannten Satzes, daſs „die Wärmetönung einer Reaktion gleich ist der Summe der Bildungswärme der entstandenen, vermindert um die Summe der Bildungswärmen der verschwundenen Moleküle“,[3] berechnet. Als Bildungswärmen von Merkuroverbindungen wurden die von VARET gegebenen Werte benutzt, nämlich

für	HgCl (fest) . .	31 275 cal.	für	Hg_2O (fest) .	22 170 cal.
„	HgBr (fest) .	24 525 „	„	Hg_2SO_4 (fest) .	175 000 „
„	HgJ (fest) . .	14 425 „	„	$HgC_2H_3O_2$(fest)	101 050 „

[1] *Thermochem. Untersuchungen* (1883) **3**, 376.

[2] *Bull. Soc. Chim.* **13**, 765.

[3] NERNST, *Theor. Chem.*, S. 473.

Tabelle I.

Nr. der Kette	Anordnung der Ketten mit Bezeichnung der positiven Stromrichtung innerhalb der Ketten
1	← (über n.-KNO_3) Hg | HgCl 0.01 n.-KCl | n.-KNO_3 | 0.01 n.-KBr HgBr | Hg (HgCl 0.01 n.-KCl in n.-KNO_3; 0.01 n.-KBr HgBr in n.-KNO_3)
2	← Hg | $HgC_2H_3O_2$ n.-$KC_2H_3O_2$ | n.-$KC_2H_3O_2$ | 0.01 n.-KBr HgBr | Hg (0.01 n.-KBr HgBr in n.-$KC_2H_3O_2$)
3	← Hg | HgCl 0.01 KCl | n.-KNO_3 | 0.01 KJ HgJ (gelb) | Hg (HgCl 0.01 KCl in n.-KNO_3; 0.01 KJ HgJ in n.-NO_3)
4	← Hg | HgCl 0.01 KCl | n.-KNO_3 | 0.01 KJ HgJ (grünlich gelb) | Hg (HgCl 0.01 KCl in n.-KNO_3; 0.01 KJ HgJ in n.-KNO_3)
5	← Hg | HgAc n.-KAc | n.-KAc | 0.01 KJ HgJ (gelb) | Hg (0.01 KJ HgJ in n.-KAc)
6	← Hg | HgCl 0.01 KCl | n.-KNO_3 | 0.01 KOH Hg_2O | Hg (HgCl 0.01 KCl in n.-KNO_3; 0.01 KOH Hg_2O in n.-KNO_3)
7	← Hg | HgAc n.-KAc | n.-KAc | 0.01 KOH Hg_2O | Hg (0.01 KOH Hg_2O in n.-KAc)
8	→ Hg | HgCl 0.01 KCl | n.-KNO_3 | 0.01 K_2SO_4 Hg_2SO_4 | Hg (HgCl 0.01 KCl in n.-KNO_3; 0.01 K_2SO_4 Hg_2SO_4 in n.-KNO_3)
9	← Hg | HgCl 0.01 KCl | n.-KNO_3 | 0.01 KSH HgS | Hg (HgCl 0.01 KCl in n.-KNO_3; 0.01 KSH HgS in n.-KNO_3)
10	→ Hg | HgCl 0.01 KCl | n.-KNO_3 | 0.01 $HgNO_3$ | Hg[1] (HgCl 0.01 KCl in n.-KNO_3 0.002 n.-HNO_3; 0.01 $HgNO_3$ in n.-KNO_3 0.002 n.-HNO_3)

[1] Versuche mit analogen Ketten, wie No. 10, jedoch mit Benutzung der ent... teils schon vorlagen) Herr Lovén veröffentlicht: *Zeitschr. phys. Chem.* (1896) **20**, 59...

Tabelle I.

Kette vor sich gehende sche Reaktion	Elektromotorische Kraft in Volt E	Temperaturkoëffizient der elektromotor. Kraft $\frac{dE}{dT}$.	
'est) + KBr (gel.) (fest) + KCl (gel.)	0.2149 bei 43.3° C. 0.1285 bei 18.5° C. 0.1311 bei 0° C.	−0.000145 −0.000143	−0.000144
)$_2$ (fest) + KBr (gel.) (fest) + $KC_2H_3O_2$ (gel.)	0.2474 bei 18.5° C. 0.2667 bei 0° C.	−0.00104	
fest) + KJ (gel.) (gelb, amorph) ·KCl (gel.)	0.3117 bei 43.3° C. 0.3086 bei 18.5° C. 0.3131 bei 0° C.	−0.000276 −0.000264	−0.000270
fest) + KJ (gel.) ·ünl.-gelb, amorph) -KCl (gel.)	0.3017 bei 43.3° C. 0.3083 bei 18.5° C. 0.3131 bei 0° C.	−0.000266 −0.000264	−0.000265
fest) + KJ (gel.) gelb) + KAc (gel.)	0.4277 bei 18.5° C. 0.4498 bei 0° C.	−0.00118	
əst) + 2KOH (gel.) $_2$O (fest) + H_2O lKCl (gel.)	0.1846 bei 43.3° C. 0.1636 bei 18.5° C. 0.1483 bei 0° C.	+0.000847 +0.000828	+0.000837
'est) + 2KOH (gel.) 'est) + H_2O + 2KAc (gel.)	0.2626 bei 18.5° C. 0.2641 bei 0° C.	−0.000081	
fest) + 2KCl (gel.) l (fest) + $2K_2SO_4$ (gel.)	0.2857 bei 43.5° C. 0.3015 bei 18.7° C. 0.3131 bei 0° C.	−0.000633 −0.000621	−0.000627
əst) + 2KSH (gel.) (fest) + Hg (fl.) (gel.) + H_2S (gel.)	0.9098 bei 43.3° C. 0.8944 bei 18.5° C. 0.8781 bei 0° C.	+0.000626 +0.000871	+0.000748
gel.) + KCl (gel.) (fest) + KCl (gel.)	0.2837 bei 43.5° C. 0.2998 bei 18.7° C. 0.3109 bei 0° C.	−0.000650 −0.000593	−0.000621

len Silberverbindungen, hat in neuester Zeit (als meine Messungen gröfsten-

und als Bildungswärmen anderer in den Reaktionsgleichungen vorkommender Verbindungen wurden genommen

für KCl (gelöst)	101 200 cal.	(THOMSEN, BERTHELOT),
„ KBr (gelöst)	90 400 cal.	(BERTHELOT),
„ KJ (gelöst)	75 000 cal.	(BERTHELOT),
„ KOH (gelöst)	116 500 cal.	(THOMSEN),
„ K_2SO_4 (gelöst) . . .	338 000 cal.	(BERTHELOT, THOMSEN),
„ $KC_2H_3O_2$ (gelöst) . .	178 000 cal.	(BERTHELOT),
„ H_2O (flüssig)	68 400 cal.	(THOMSEN),
„ HgS (fest)	10 600 cal.	(VARET),
„ H_2S (gelöst)	9 300 cal.	(THOMSEN).

Da die elektromotorische Kraft der Ketten bis auf ± 0.0003 Volt und der Temperaturkoëffizient bis auf ± 0.000015 Volt genau bestimmt werden konnte, ist, — wie eine einfache Rechnung zeigt — was die Genauigkeit der aus meinen Mefsresultaten für die freie bezw. gebundene Energie sich ergebenden Werte betrifft, den ersteren im ungünstigsten Falle ein Fehler von etwa 7—14, den letzteren ein solcher von 100—200 (je nachdem $n = 1$, oder $= 2$ ist) cal. beizulegen. Den die Wärmetönungen der betreffenden Reaktionen ausdrückenden Zahlen können wir kaum eine gröfsere Genauigkeit als von einigen Prozenten, was in g.-cal. ausgedrückt mehreren hunderten von Einheiten entspricht, zuschreiben, weil sich jene als Differenzen von etwa 10- bis 30-fachen, höchstens bis auf einige Zehntelprozent sicher festgestellten Gröfsen ergeben.

(Siehe Tabelle II auf S. 159.)

Man sieht wohl aus dieser Tabelle, dafs bei den untersuchten Reaktionen — mit Ausnahme der zwei zuletzt angeführten, wo die Übereinstimmung nur angenähert ist — die Summe der freien und gebundenen Energie in der That innerhalb der Versuchsfehler mit der aus den thermochemischen Daten berechneten Wärmetönung der Reaktion übereinstimmt, woraus folgt, dafs in den untersuchten umkehrbaren Ketten die angenommenen chemischen Reaktionen ungestört von sekundären Prozessen vor sich gehen und dafs die aus der elektromotorischen Kraft dieser Ketten berechnete freie Energieänderung wirklich das Mafs der von den Affinitätskräften geleisteten Arbeit, die chemische Affinität der betreffenden Reaktion darstellt.

Wenn wir nun die Änderung der freien Energie während der chemischen Umsetzung mit der der gesamten Energie vergleichen,

Tabelle 11.

No. der Kette	Kurze Bezeichnung der Kette und Anzahl der elektrochem. Äquivalente (= n)	Abnahme der freien Energie in Grammkalorien $F = n\ 23117\ E$	Abnahme der gebundenen Energie in Grammkalorien $G = -n 23117 . \frac{dE}{dT} . T$	Abnahme der gesamten Energie $F + G$	Wärmetönung der Reaktion in Grammkalorien Q	Die Differenz $F + G - Q$
1	HgCl | HgBr $n = 1$	2 971	964	3 935	4 010	−75
2	HgAc | HgBr $n = 1$	5 717	6 906	12 620	12 000	+620
3	HgCl | HgJ (gelb) $n = 1$	7 134	1 819	8 953	9 310	−357
4	HgCl | HgJ (grünl.-gelb) $n = 1$	7 127	1 786	8 913	9 160	−247
5	HgAc | HgJ (gelb) $n = 1$	9 883	7 951	17 834	17 275	+559
6	HgCl | Hg_2O $n = 2$	7 566	−11 276	−3 710	−3 280	+430
7	HgAc | Hg_2O $n = 2$	12 138	1 092	13 230	13 270	−40
8	HgCl | Hg_2SO_4 $n = 2$	13 940	8 440	22 380	23 330	−950
9	HgCl | HgS $n = 2$	41 348	−10 200	31 148	33 555	−2307
10	$HgNO_3$ | HgCl $n = 1$	6 930	4 175	11 105	12 160	−1055

so finden wir, dafs in den allermeisten (7) Fällen die der freien Energie kleiner ist, als die der gesamten, indem nur ca. 90 bis 40 % der gesamten Energie als freie Energie erscheint; bei der Reaktion 6):

$$2HgCl + 2KOH = Hg_2O + H_2O + 2KCl$$

ist die Änderung der freien Energie circa zweimal so grofs, als die der gesamten und dem Vorzeichen nach entgegengesetzt; während nämlich durch die chemische Umsetzung die freie Energie (wie dies bei von selbst vor sich gehenden Reaktionen immer der Fall sein mufs) abnimmt, nimmt die gesamte Energie des Systems durch die chemische Umsetzung zu; wir haben hier in dieser endothermischen Reaktion, welche trotzdem sich von selbst abspielt, ein lehrreiches Beispiel, welches einerseits die Unrichtigkeit des BERTHELOT'schen Prinzips und andererseits die Übereinstimmung der „GIBBS-HELMHOLTZ'schen Theorie" mit Thatsachen beweist. Dies wäre zugleich — meines Wissens nach — der erste Fall, wo an einer endothermischen Reaktion der Satz von GIBBS-HELMHOLTZ experimentell geprüft und verifiziert worden ist.

Um zu entscheiden, ob der Energieinhalt des gelben und grünlichgelben Merkurojodids gleich oder verschieden ist, habe ich die Messungen an den Ketten No. 3 und 4 ausgeführt; wie aus der Tabelle II ersichtlich, ist die freie, ebenso wie die gebundene Energie der gelben und grünlichgelben Modifikation gleich, woraus man folgern mufs,[1] dafs diese zwei Arten des Merkurojodids chemisch identisch (und nicht isomer) sind.

Nun wollen wir zum Besprechen der Reaktionen 9 und 10 übergehen und zwar wollen wir unsere Betrachtungen zuerst an die letztere anknüpfen. Wie aus Tabelle II ersichtlich, unterscheidet sich die Summe der freien und gebundenen Energie von der direkt von THOMSEN (wie auch von VARET) gemessenen Wärmetönung der Reaktion um beinahe 10 % und übertrifft eine so grofse Abweichung in einem Falle, wo für die Wärmetönung der Reaktion nicht ein berechnetes, sondern ein von den genannten zwei Forschern direkt experimentell und ganz übereinstimmend gefundener Wert benutzt wurde, gewifs mehrmals die möglichen Versuchsfehler. Nun zeigt aber die Tabelle I, dafs die durch diese Reaktion sich ergebende elektomotorische Kraft einen Temperaturkoëffizienten zeigt,

[1] Vergl. OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* (1895) 18, 159.

welcher eine Funktion der Temperatur ist, was nur dann möglich ist, wenn entweder die Wärmekapazität des Systems sich durch die chemische Umsetzung ändert, oder aber, was wahrscheinlich ist, wenn sich in der Kette neben dem Hauptprozesse noch irgend ein sekundärer, je nach der Temperatur energischerer oder trägerer Prozefs, ohne einen Beitrag zur elektromotorischen Kraft zu liefern, abspielt. Um zu entscheiden, mit welchem von diesen zwei möglichen Fällen wir es hier zu thun haben, müfste man einerseits die Wärmetönung dieser Reaktion als Funktion der Temperatur, andererseits den Zusammenhang zwischen der Konstitution der wässerigen Merkuronitratlösung und der Temperatur (ich meine in erster Linie die Abhängigkeit seiner hydrolytischen Spaltung von der Temperatur) kennen, was derzeit noch aussteht.

Was die Reaktion 9 betrifft, weicht die Summe der freien und gebundenen Energie von der Wärmetönung der Reaktion noch mehr ab als im vorigen Falle. Da Quecksilber, soweit bekannt, fast immer einwertig ausfällt, haben wir einen Grund anzunehmen, dafs die in Frage stehende Reaktion in zwei Phasen vor sich geht. Die Haupt- (den elektrischen Strom liefernde) Reaktion wäre danach:

$$HgCl + KSH = HgSH + KCl \qquad 1)$$

während HgSH sich wahrscheinlich sekundär, d. h. ohne einen Beitrag zur elektromotorischen Kraft zu liefern, im Sinne der Gleichung

$$2HgSH = HgS + H_2S + Hg \qquad 2)$$

zersetzt.

Es empfiehlt sich, die Änderungen der freien Energie in ähnlichen Gleichungen auszudrücken, wie wir dies mit der gesamten Energie zu thun schon lange gewöhnt sind. Während aber die Wärmetönung der Reaktion von Konzentration und Temperatur beinahe unabhängig ist, ändert sich bekanntlich die freie Energie mit diesen Gröfsen meistens sehr beträchtlich. Will man also exakt verfahren, so mufs man in den betreffenden Gleichungen — aufser der auch in den gewöhnlichen thermochemischen Gleichungen notwendigen Bezeichnung der Aggregatszustände — die Konzentration und Temperatur, welche während der bezeichneten Umsetzung konstant gehalten werden müssen, ebenfalls zum Ausdruck bringen. Um zu unterscheiden, dafs es sich hier nicht um die gesamte, sondern um die freie Energie handelt, werde ich die hierauf bezüglichen chemischen Reaktionsgleichungen in viereckige Klammern setzen; die Konzentration der in der Gleichung auftretenden, elektromotorisch wirk-

Nach der NERNST'schen Theorie der galvanischen Stromerzeugung[1] kommt jedoch bei dieser Anordnung der elektrische Strom nicht lediglich durch den chemischen Prozefs zu stande, sondern wird noch von einem sogenannten Diffusionsstrom geschwächt, eventuell verstärkt, welcher sein Entstehen der an der Berührungsfläche von äquivalenten Lösungen zweier verschiedener Elektrolyte auftretenden Potentialdifferenz verdankt. Diese Potentialdifferenz können wir zwar mit Hilfe der allgemeinen PLANCK'schen Formel[2] aus den Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen K, X und Y berechnen und auf diese Weise an der experimentell gefundenen elektromotorischen Kraft die nötige Korrektion anbringen; da aber bei einer Versuchdauer von mehreren Tagen von der Berührungsfläche gegen die Elektroden hin die Diffusion schon ziemlich weit fortschreiten kann und die dadurch hervorgebrachten Konzentrationsunterschiede möglicherweise nicht unbedeutende Störungen verursachen, habe ich auf Anraten des Herrn Professor NERNST einen Kunstgriff benutzt, wodurch einerseits die erwähnte Potentialdifferenz auf einen kleinen, schon nicht mehr in Betracht kommenden Betrag gebracht und andererseits die Gefahr, dafs die Konzentration der Lösungen in der Nähe der Elektroden teilweise geändert wird, beseitigt wurde. Dieser Kunstgriff besteht nun in folgendem: Lösen wir den Elektrolyt KX bezw. KY in einer verhältnismäfsig vielmals konzentrierteren Lösung eines indifferenten Salzes KZ (bereiten wir etwa aus normaler Kaliumnitratlösung durch Auflösen von KCl resp. KBr eine solche, welche in Bezug auf letztere Salze $^1/_{100}$-normal ist), so entstehen an den Berührungsflächen dieser zwei Lösungen und normalen KZ-Lösung Potentialdifferenzen, welche höchstens nach einigen Zehntausendsteln von Volt zählen.

Um dies nachzuweisen, wollen wir mit Hilfe der PLANCK'schen allgemeinen Formel[3] die Potentialdifferenz an der Berührungsfläche von n.-KZ, welches aufserdem in Bezug auf KX 0.01-n. ist, und n.-KZ berechnen. Diese Potentialdifferenz $(\varphi_2 - \varphi_1)$ ergiebt sich für Zimmertemperatur, 18° C., aus der Formel

$$\varphi_2 - \varphi_1 = 0.02507 \log \xi \text{ Volt,} \qquad 1\text{a)}$$

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* (1889) 4, 129.

[2] *Wied. Ann.* (1890) 40, 561.

[3] Diese Formel findet man abgeleitet auch in JAHN's *Elektrochemie* (1895), S. 154 und 209.

wenn wir hierin den Wert von ξ aus der transcendenten Gleichung

$$\frac{\xi U_2 - U_1}{V_2 - \xi V_1} = \frac{\xi c_2 - c_1}{c_2 - \xi c_1} \cdot \frac{\log \frac{c_2}{c_1} - \log \xi}{\log \frac{c_2}{c_1} - \log \xi} \qquad 1\,b)$$

ausgewertet haben. Nun ist in unserem Falle:

$$U_1 = (C+\varepsilon)u, \quad U_2 = Cu, \quad c_2 = C,$$
$$V_1 = Cv + \varepsilon v', \quad V_2 = Cv, \quad c_1 = C+\varepsilon,$$

wenn C die Konzentration der K- bezw. Z-Ionen in KZ-Lösung, ε die Konzentration der aus KX stammenden K-Ionen bezw. X-Ionen, u die Wanderungsgeschwindigkeit von K, v die von Z, und v' die von X bezeichnet. Substituieren wir alle diese Werte in 1 b, so folgt:

$$\frac{\xi Cu - (C+\varepsilon)u}{Cv - \xi(Cv + \varepsilon v')} = \frac{\xi C - (C+\varepsilon)}{C - \xi(C+\varepsilon)} \cdot \frac{\log \frac{C}{C+\varepsilon} - \log \xi}{\log \frac{C}{C+\varepsilon} + \log \xi};$$

da nun C etwa hundertmal gröfser ist als ε, so kann ε, als Summand neben C', mit grofser Annäherung vernachlässigt werden, dann vereinfacht sich die obige Gleichung zu

$$\frac{\xi Cu - Cu}{Cv - \xi(Cv + \varepsilon v')} = 1,$$

woraus

$$\xi = \frac{C(u+v)}{C(u+v) + \varepsilon v'} \qquad 2\,a)$$

und

$$\varphi_2 - \varphi_1 = 0.02507 \log \frac{C(u+v)}{C(u+v) + \varepsilon v'} \text{ Volt.} \qquad 2\,b)$$

Man sieht wohl aus diesen Formeln, dafs der Wert von ξ in der Nähe von 1, der entsprechende Logarithmus also in der Nähe von 0 liegen mufs, wodurch infolge der Potentialdifferenzen $\varphi_2 - \varphi_1$ keine gröfsere als höchstens einige zehntausendstel Volt zählende elektromotorische Kraft zur Geltung kommen kann.

Auf die Reinheit der benutzten Präparate habe ich grofses Gewicht gelegt; denn bei den ersten Versuchen, bei welchen zu Elektroden nur mittels Säure gereinigtes Quecksilber und als „chemisch rein“ bezeichnete käufliche Präparate benutzt wurden, zeigten die Ketten keine gröfsere Konstanz als von einigen Tausendstel Volt. Ebenso zeigten die Ketten, bei welchen anstatt die betreffende schwerlösliche Quecksilberverbindung auf die Elektroden in Pulverform zu bringen, einige Tropfen Merkuronitratlösung — bis

Berechnung von Dissoziations- und Verbindungswärmen auf Grund einer Ansicht von Valenz und Affinität.

Von

JOACHIM SPERBER.

Nach dem Satze vom Parallelogramme der Kräfte können zwei verschieden grofse Kräfte oder Massen nur dann gleichwertig sein, wenn sie unter bestimmten Winkeln gegen ein und dieselbe Richtung in Reaktion treten. — Wenn z. B. eine Last auf einer schiefen Ebene durch ein parallel zur Basis wirkendes Gegengewicht im Gleichgewicht gehalten werden soll, so treten Last und Gegengewicht unter bestimmten Winkeln gegen dieselbe Richtung, die der schiefen Ebene, in Reaktion, so dafs ihre in die Richtung der schiefen Ebene fallenden Komponenten gleichwertig sind. — Es ist von mir der Versuch gemacht worden,[1] diese Ansicht auch auf die chemischen Vorgänge zu übertragen. Was immer auch ein Atom sein mag, so kann man sich dessen Masse der Gröfse und Richtung nach durch eine entsprechende Linie wie gewöhnlich graphisch dargestellt denken. Alsdann können zwei verschiedene Atommassen, z. B. 35.37 Chlor und 22.99 Natrium, nur dann äquivalent sein, wenn sie unter bestimmten Winkeln gegen ein und dieselbe Richtung, die der molekularen Bewegung, in Reaktion treten. Die Valenz giebt dann den Wert der Komponente an, welche jede Atommasse in die Richtung der molekularen Bewegung, in die resultierende Verbindung mit Atomen gleicher oder verschiedener Art liefert.

Nach dem Satze vom Parallelogramme der Kräfte ist jede Komponente gleich der zu zerlegenden Kraft mal dem Cosinus des Winkels, den jene mit dieser einschliefst. Es sei nun v die Valenz, a das Atomgewicht eines Elementes und φ der Winkel, unter dem es in Verbindung tritt, so ist also:

$$v = a \cos \varphi.$$

[1] *Das Parallelogramm der Kräfte als Grundlage des periodischen Systems in der Chemie* (Zürich 1896, Verlag von E. SPEIDEL, Akadem.-Polytechnische Buchhandlung).

Diese Gleichung könnte man passend Valenzgleichung, den Winkel φ „Äquivalentwinkel" nennen.

Wenn ein und dieselbe Atommasse sich in verschiedenen Verbindungen heterovalent zeigt, so tritt sie nach der Valenzgleichung in die verschiedenen Verbindungen unter verschiedenen Winkeln ein.

Mit Hilfe der Valenzgleichung habe ich die Äquivalentwinkel für alle bekannten Elemente berechnet und in einer Tabelle zusammengestellt. Das Minimum des Äquivalentwinkels von 0^0 kommt dem Wasserstoff zu. Ein Element, dessen Äquivalentwinkel 90^0 wäre, hätte keine Valenz, somit auch keine Affinität; für

$$\varphi = 90^0 \text{ ist } \cos \varphi = 0 \text{ und } v = 0;$$

die Atome desselben würden hiernach keine chemische Verbindung eingehen und senkrecht zu den longitudinalen Schwingungen der Moleküle der anderen Elemente schwingen oder (wie der kosmische Äther) transversale Schwingungen ausführen. Vielleicht ist das Argon das Prototyp eines solchen Elementes.

Bei der Dissoziationstemperatur müfste der Äquivalentwinkel bei jedem Elemente gleich 90^0 sein, denn nur unter solchem Winkel ist der Wert der Komponente, die das Element in die Verbindung liefert, gleich Null. Wir haben uns den Vorgang also so zu denken, dafs die Amplitude eines Atoms bei der Dissoziation mit der Wärmezufuhr und Energievermehrung zunimmt. Die Amplitude eines Atoms läfst sich im Sinne unserer graphischen Darstellung aus demjenigen rechtwinkligen Dreiecke berechnen, dessen Hypothenuse die Atommasse (a), dessen eine Kathete die molekulare Bewegung, dessen andere Kathete die Amplitude darstellt. Erstere Kathete schliefst mit der Hypothenuse den Äquivalentwinkel ein. Es sei s_φ die Amplitude eines Atoms beim Äquivalentwinkel φ, alsdann ist

$$s_\varphi = a \sin \varphi,$$

die Amplitudengleichung, aus der die Amplitude für jeden Äquivalentwinkel berechnet werden kann. Bei der Dissoziationstemperatur ist

$$\varphi = 90^0,$$
$$\sin \varphi = 1,$$
$$s_{90^0} = a,$$

also die Amplitude numerisch dem Atomgewichte gleich. Bei der Dissoziation mufs also die Amplitude der Atommasse (a) um ($a - s_\varphi$) ausgedehnt werden. Wie bei der Ausdehnung der Gase unter Energievermehrung, so wird auch bei der Ausdehnung der Ampli-

tuden der Atome die dazu nötige Wärme den Gewichten, den Ausdehnungen und den spezifischen Wärmen proportional sein. Die Dissoziationswärmen (w_1, w_2) zweier Elemente werden sich demnach verhalten:

1. wie die Atomgewichte a_1, a_2;
2. wie die Ausdehnungen $(a_1 - s_{\varphi_1})$, $(a_2 - s_{\varphi_2})$;
3. wie die spezifischen Wärmen c_1, c_2:

$$\text{(I)}\quad w_1 : w_2 = (a_1 - s_{\varphi_1}) : (a_2 - s_{\varphi_2}) = a_1 : a_2 = c_1 : c_2.$$

Nach der Amplitudengleichung ist

$$s_{\varphi_1} = a_1 \sin \varphi_1;$$
$$s_{\varphi_2} = a_2 \sin \varphi_2.$$

Setzt man diese Werte in die vorhergehende Proportion ein, so erhält man:

$$w_1 : w_2 = a_1(1 - \sin \varphi_1) : a_2(1 - \sin \varphi_2) = a_1 : a_2 = c_1 : c_2.$$

Umgekehrt, tritt das dissoziierte Atom in die Verbindung ein, so mufs es wieder mit der molekularen Bewegung den Äquivalentwinkel bilden, seine Amplitude um $(a - s_\varphi)$ sich zusammenziehen, wobei die gleiche Verbindungswärme, wie die Dissoziationswärme, entstünde, wenn die Verbindung die gleiche spezifische Wärme besäfse, wie das in die Verbindung eintretende Element. Wie die Dissoziationswärmen, so werden sich hiernach auch die Verbindungswärmen (W_1, W_2) zweier Elemente in analogen Verbindungen verhalten:

1. wie die Atomgewichte a_1, a_2;
2. wie die Amplitudenänderungen $(a_1 - s_{\varphi_1})$, $(a_2 - s_{\varphi_2})$;
3. wie die spezifischen Wärmen der Verbindungen: C_1, C_2.

$$\text{(II)}\quad W_1 : W_2 = (a_1 - s_{\varphi_1}) : (a_2 - s_{\varphi_2}) = a_1 : a_2 = C_1 : C_2.$$

Nach der Amplitudengleichung ist

$$s_{\varphi_1} = a_1 \sin \varphi_1;$$
$$s_{\varphi_2} = a_2 \sin \varphi_2.$$

Setzt man diese Werte in die vorhergehende Proportion ein, so erhält man:

$$W_1 : W_2 = a_1 (1 - \sin \varphi_1) : a_2 (1 - \sin \varphi_2)$$
$$= a_1 : a_2$$
$$= C_1 : C_2.$$

Bei Verbindungen, die von Volumenkontraktionen begleitet sind, sind noch zwei Faktoren in Betracht zu ziehen. Vor allem können zwei Verbindungen, die von Volumenkontraktionen begleitet sind, bezüglich ihrer Verbindungswärmen nur dann mit einander verglichen werden, wenn wir dieselben auf gleiche Volumen zurückführen, was dadurch geschieht, dafs wir die Verbindungswärmen noch in direktes Verhältnis zu den Volumenkontraktionen setzen, die wir bei der einen Verbindung v_1, bei der andern v_2 nennen wollen. Die Volumenkontraktion hat aber noch einen weiteren Einflufs auf die Verbindungswärme. — Nach einer von CLAUSIUS aufgestellten Formel, die aus der mechanischen Wärmetheorie folgt, ist bei Gasen das Verhältnis der Energie (K) der fortschreitenden Bewegung zur Energie (H) der innern Bewegung der Moleküle, wozu auch die Schwingungen der Atome gehören,

$$\frac{K}{H} = \frac{3}{2}\left[\frac{cp}{cv} - 1\right],$$

worin cp die spezifische Wärme bei konstantem Drucke, cv die spezifische Wärme bei konstantem Volumen bedeutet. K_1, K_2, H_1, H_2, cp_1, cp_2, cv_1, cv_2 seien die in Betracht kommenden Gröfsen zweier Gase, alsdann ist:

$$\frac{K_1}{H_1} = \frac{3}{2}\left[\frac{cp_1}{cv_1} - 1\right],$$
$$\frac{K_2}{H_2} = \frac{3}{2}\left[\frac{cp_2}{cv_2} - 1\right].$$

Dividiert man die zweite Gleichung durch die erste, so erhält man:

$$\frac{H_1}{H_2} \cdot \frac{K_2}{K_1} = \left[\frac{cp_2}{cv_2} - 1\right] : \left[\frac{cp_1}{cv_1} - 1\right] = \frac{cp_2}{cv_2} \cdot \frac{cv_1}{cp_1} + \frac{cp_2}{cv_2}\left(\frac{cv_1}{cp_1}\right)^2 + \frac{cp_2}{cv_2}\left(\frac{cv_1}{cp_1}\right)^3 + \cdots;$$

$$\frac{H_1}{H_2} \cdot \frac{K_2}{K_1} = \frac{cp_2}{cv_2}\left[\frac{cv_1}{cp_1} + \left(\frac{cv_1}{cp_1}\right)^2 + \left(\frac{cv_1}{cp_1}\right)^3 + \cdots\right].$$

Da $\frac{cv_1}{cp_1}$ ein echter Bruch ist, so kann man die Glieder mit höheren Potenzen vernachlässigen; alsdann ist:

$$\frac{H_1}{H_2} \cdot \frac{K_2}{K_1} = \frac{cp_2}{cv_2} \cdot \frac{cv_1}{cp_1}.$$

Befinden sich beide Gase unter gleichem Drucke und in gleichen Volumen, so ist:

$$K_1 = K_2;$$

$$\frac{H_1}{H_2} = \frac{c_{p_2}}{c_{v_2}} \cdot \frac{c_{v_1}}{c_{p_1}}.$$

Setzen wir, wie üblich:

$$\frac{c_{p_1}}{c_{v_1}} = k_1, \qquad \frac{c_{p_2}}{c_{v_2}} = k_2,$$

so ist:

$$\frac{H_1}{H_2} = \frac{c_{p_2}}{c_{v_2}} \cdot \frac{c_{v_1}}{c_{p_1}} = \frac{k_2}{k_1},$$

d. h. je gröſser die innere Energie eines Gases ist, desto gröſser sein Wärmeinhalt; je gröſser aber der Wärmeinhalt eines Gases ist, desto weniger Wärme wird bei seiner Entstehung frei. Die Verbindungswärmen zweier zusammengesetzter Gase werden sich deshalb noch umgekehrt, wie deren innere Energien, oder direkt, wie die Verhältnisse zwischen den spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und den spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen verhalten, wie aus vorstehender Gleichung ersichtlich ist.

Bei Gasen ohne Volumenkontraktion, wie ClH, BrH, JH, sind die Verhältnisse ihrer Wärmekapazitäten nahezu konstant. So fand Strecker:[1]

$$\text{für ClH: } \frac{c_p}{c_v} = 1.394,$$

$$\text{für BrH: } \frac{c_p}{c_v} = 1.431,$$

$$\text{für JH: } \frac{c_p}{c_v} = 1.397.$$

Anders bei Gasen mit Volumenkontraktion; da sind die Verhältnisse zwischen den Wärmekapazitäten bei konstantem Drucke und denen bei konstantem Volumen verschieden und kleiner als bei Gasen ohne Volumenkontraktion und müssen deshalb bei Berechnung der Verbindungswärme berücksichtigt werden.

Ziehen wir die Volumenkontraktion und die innere Energie in Betracht, so erhält die zweite (II) Proportion folgende Form:

$$\begin{aligned} W_1 : W_2 &= (a_1 - s\varphi_1) : (a_2 - s\varphi_2) \\ &= a_1 : a_2 \\ &= C_1 : C_2 \\ &= v_1 : v_2 \\ &= k_1 : k_2 \end{aligned}$$

[1] Strecker, *Wied. Ann.* 13, 20.

respektive

$$
\begin{aligned}
W_1 : W_2 &= a_1 (1 - \sin \varphi_1) : a_2 (1 - \sin \varphi_2) \\
&= a_1 : a_2 \\
&= C_1 : C_2 \\
&= v_1 : v_2 \\
&= k_1 : k_2.
\end{aligned}
$$

Die Dissoziations- und Verbindungswärme eines Elementes werden, sofern bei der Verbindung keine Volumenkontraktion stattfindet, sich zu einander verhalten — da Amplitudenänderung $(a - s\varphi)$ und Gewicht (a) bei der Dissoziation und Verbindung gleich sind — wie die spezifische Wärme (c) des Elementes zur spezifischen Wärme (C) der Verbindung:

$$
\text{(III)} \quad w : W = c : C.
$$

Beim Wasserstoff sind Dissoziations- und Verbindungswärme gleich Null zu setzen. — In den Wasserstoffverbindungen stehen die Elemente unter ihren Äquivalentwinkeln direkt zu Wasserstoff in Verbindung, weil Wasserstoff den Äquivalentwinkel Null hat und die Schwingungen seiner Atome deshalb mit den molekularen Schwingungen übereinstimmen. Es hätte aus dem Grunde beim Wasserstoff eine Dissoziations- und Verbindungswärme keine Funktion. Es ergiebt sich dies aus dem periodischen Winkelsystem und findet seine Stütze in den Untersuchungen von Jahn,[1] nach denen der Übergang des Wasserstoffes in Ionen von keiner merklichen Wärmetönung begleitet ist.

Zur Berechnung von Wärmetönungen bedienten wir uns der vorhergehenden Proportionen, die wir thermochemische Proportionen nennen möchten. Da dabei die Kenntnis der Dissoziations- und Verbindungswärme von einem einzigen Elemente notwendig und hinreichend ist, so berechneten wir diese Gröfsen für Chlor mittels der dritten thermochemischen Proportion unter Benutzung der bekannten Wärmetönung. Beim Chlor ist die spezifische Wärme 0.12099, beim Chlorwasserstoff 0.18500; die Wärmetönung des Chlorwasserstoffes beträgt 22 Kalorien. Nach der dritten (III) thermochemischen Proportion ist:

$$
\begin{aligned}
W &: w = C : c, \\
W &: w = 0.18500 : 0.12099 = 1.5, \\
W &- w = 22 \text{ Kalorien};
\end{aligned}
$$

daraus folgt:

$$
\begin{aligned}
W &= 66 \text{ Kalorien}, \\
w &= 44 \text{ Kalorien}.
\end{aligned}
$$

[1] Jahn, *Zeitschr. phys. Chem.* 18, 399.

Demnach beträgt die Dissoziationswärme des Chlors 44 Kalorien, die Verbindungswärme desselben beim Chlorwasserstoff 66 Kalorien.

Wir wollen beispielsweise hier die Wärmetönung des Wassers berechnen, wobei vorausgeschickt werden soll, dafs wir mit Äquivalenten rechnen. Aus der Valenzgleichung ergiebt sich, dafs der Äquivalentwinkel bei Chlor 88.38°,[1] bei Sauerstoff 82.80°[2] ist. Aus der Amplitudengleichung folgt, dafs die Differenz zwischen der Amplitude beim Äquivalentwinkel und der Amplitude bei 90° bei Chlor 0.0134,[3] bei Sauerstoff 0.063[4] ist. Die spezifische Wärme des Sauerstoffes ist 0.21751, die des Wasserdampfes 0.4805.

Nach der ersten (I) thermochemischen Proportion verhält sich die Dissoziationswärme des Sauerstoffes zur Dissoziationswärme des Chlors, wie folgt:

$$\begin{aligned} w_1 : w_2 &= (a_1 - s_{\varphi_1}) : (a_2 - s_{\varphi_2}) \\ &= a_1 : a_2 \\ &= c_1 : c_2. \\ w_1 : 44 &= 0.063 : 0.0134 \\ &= 7.98 : 35.37 \\ &= 0.21751 : 0.12099, \\ \log w_1 &= 1.92378, \\ w_1 &= 83.9 \text{ Kalorien.} \end{aligned}$$

Die Dissoziationswärme des Sauerstoffes beträgt demnach 83.9 Kalorien, d. h. um ein Äquivalent von 7.98 g Sauerstoff in Atome zu zerlegen, braucht es 83.9 Kalorien.

Nach der zweiten erweiterten thermochemischen Proportion verhält sich die Verbindungswärme von einem Äquivalent Wasser zur Verbindungswärme von einem Äquivalent Chlorwasserstoff, wie folgt:

$$\begin{aligned} W_1 : W_2 &= (a_1 - s_{\varphi_1}) : (a_2 - s_{\varphi_2}) \\ &= a_1 : a_2 \\ &= C_1 : C_2 \\ &= v_1 : v_2 \\ &= k_1 : k_2, \\ W_1 : 66 &= 0.063 : 0.0134 \\ &= 7.98 : 35.37 \\ &= 0.4805 : 0.1850 \\ &= {}^2/_3 : 1 \\ &= 1.297 : 1.393, \\ \log W_1 &= 2.05225, \\ W_1 &= 112.7 \text{ Kalorien.} \end{aligned}$$

[1] *Das Parallelogramm der Kräfte etc.*, S. 11.
[2] Ebendaselbst S. 11.
[3] Ebendaselbst S. 20.
[4] Ebendaselbst S. 29.

Die Verbindungswärme des Sauerstoffes beim Wasser beträgt demnach 112.7 Kalorien, d. h. wenn 7.98 g Sauerstoff in Wasser gebunden werden, so werden 112.7 Kalorien frei. Die Wärmetönung ist die Differenz zwischen der Verbindungs- und Dissoziationswärme:

$$W_1 - w_1 = 112.7 - 83.9 = 28.8 \text{ Kalorien.}$$

Die Wärmetönung auf ein Äquivalent Wasser ergiebt sich somit nach der ersten und zweiten, erweiterten thermochemischen Proportion zu 28.8 Kalorien. Direkte Messungen haben, wie bekannt, 28.6 Kalorien ergeben. — Was die weiteren Berechnungen von Wärmetönungen betrifft, so müssen wir aus Mangel an Raum auf die Eingangs zitierte Schrift verweisen.

Zürich, im Oktober 1896.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. November 1896.

Referate.

Die Chemie bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens II.[1]

Von FR. HEUSLER.

1. Schmelzung und Verflüchtigung chemischer Verbindungen im elektrischen Ofen.

In einer neueren Abhandlung (*Ann. Chim. Phys.* [7] 9, 133) hat MOISSAN seine früheren Mitteilungen über die Schmelzung und Verflüchtigung chemischer Verbindungen im elektrischen Ofen zusammengefaſst und ergänzt. Von Interesse sind seine Angaben über die Verflüchtigung von Metallen, welche zum Teil durch quantitative Versuche belegt wird. Die folgende Tabelle giebt darüber Aufschluſs:

Metalle	Erhitzt mittels eines Stromes von Ampères	Volts	Dauer des Versuchs Minuten	Angewandte Substanz g	Verflüchtigt g
Kupfer	350	70	5	103	26
Gold	360	70	6	100	5
Mangan	380	80	10	400	fast 400

Silber, Platin, Aluminium, Zinn, Eisen und Uran hat MOISSAN ebenfalls mehr oder weniger leicht verdampfen können.

2. Darstellung und Eigenschaften von Metallkarbiden.

Lithiumkarbid C_2Li erhielt MOISSAN (*Compt. rend.* 122, 362; *Ann. Chim. Phys.* [7] 9, 302) beim Erhitzen von Lithiumkarbonat mit Kohlenstoff m elektrischen Ofen:

$$Li_2CO_3 + 4C = C_2Li + 3CO.$$

Da das Lithiumkarbid bei hoher Temperatur flüchtig oder zersetzlich ist, so erhitzt man bei 350 Amp. und 5○ Volt nur 10 Minuten, bei 950 Amp. und 50 Volt nur 4 Minuten. Das Lithiumkarbid krystallisiert in glänzenden mikroskopischen Krystallen, welche das spez. Gew. 1.65 bei 18° besitzen und mit

[1] Vergl. *Diese Zeitschr.* 11, 295.

Wasser reines Acetylengas liefern. In einer Atmosphäre von Chlor und Fluor entzündet sich das Lithiumkarbid schon in der Kälte.

Berylliumkarbid hat LEBEAU (*Compt. rend.* 121, 496) in MOISSAN's Laboratorium dargestellt, indem er Beryllerde mit der halben Gewichtsmenge Kohle mittels eines Stromes von 950 Amp. und 40 Volt 10 Minuten erhitzte. Wendet man schwächere Ströme an, so erhält man eine stickstoffhaltige Substanz. Bei gutgeleiteter Operation erhält man dagegen stickstofffreies, nur mit wenig Graphit verunreinigtes Berylliumkarbid als geschmolzene, aus braungelben mikroskopischen Nadeln bestehende Masse vom spez. Gew. 1.9 bei 15°. Die dem Aluminiumkarbid ähnliche Substanz ritzt Quarz; mit Chlor liefert sie bei Rotglut Berylliumchlorid, amorphe Kohle und Graphit. Ähnlich wirkt Brom, während Jod bei 800° ohne Wirkung ist. Sauerstoff oxydiert bei Dunkelrotglut nur oberflächlich, Schwefel bildet bei hoher Temperatur (über 1000°) ein Sulfid, Phosphor und Stickstoff sind bei Rotglut ohne Wirkung. Mit Wasser, schneller mit konz. Natronlauge, liefert Berylliumkarbid Methan. Während LEBEAU aus seinen Analysen die Formel Be_4C_3 (analog dem Aluminiumkarbid) ableitete, sieht LOUIS HENRY (*Compt. rend.* 121, 600) keinen Grund von dem bisher für Beryllium angenommenen Atomgewicht 9.03 abzugehen und schreibt daher dem Berylliumcarbid die Formel CBe_2 zu.

Seine Versuche zur Darstellung von Calcium-, Baryum- und Strontiumkarbid hat MOISSAN in einer ausführlichen Abhandlung *Ann. Chim. Phys.* [7] 9, 247 zusammengefaſst.

MOISSAN und ETARD (*Compt. rend.* 122, 573) haben das schon früher von TROOST erhaltene Thoriumkarbid C_2Th nochmals dargestellt und sein spez. Gew. gleich 8.96 bei 18° gefunden. Bei der Zersetzung dieses Karbids mit Wasser entsteht ein Gas, welches ca. 48.44 % Acetylen, 27.67 % Methan, 5.64 % Äthylen und 18.23 % Wasserstoff enthält, und daneben geringe Mengen fester und flüssiger Kohlenwasserstoffe.

Das von denselben Autoren dargestellte Yttriumkarbid C_2Y hat das spez. Gewicht 4.13 und liefert mit Wasser ein aus Acetylen (71.7 %), Methan (19 %), Äthylen (4.8 %) und Wasserstoff (4.5 %) bestehendes Gas. Schon ein Jahr früher hatte PETTERSSON (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 2419) das Yttriumkarbid dargestellt; auch er fand seine Zusammensetzung, wenn man den ausgeschiedenen Graphit auſser Betracht läſst, entsprechend der Formel C_2Y; das spez. Gewicht giebt er gleich 4.188 bez. 4.183 an.

In der gleichen Abhandlung beschreibt PETTERSSON das Lanthankarbid LaC_2, welches das spez. Gew. 4.716 hat, und erwähnt, daſs auch ein Cer- und Niobkarbid in seinem Laboratorium gewonnen wurde. Er benutzt diese Karbide, um durch Erhitzen derselben im Salzsäurestrom die Chloride der Metalle zu gewinnen.

MOISSAN (*Compt. rend.* 123, 148; *Ann. Chim. Phys.* [7] 9, 310) stellte ebenfalls Lanthankarbid LaC_2 durch Reduktion des Oxyds im elektrischen Ofen dar. Die Verbindung hat nach seiner Angabe das spez. Gew. 5.02 bei 20°. Das Verhalten gegen Halogene, Schwefel etc. ist ähnlich demjenigen anderer Karbide. Ammoniakgas bewirkt die Bildung eines Nitrids. Das bei der Einwirkung von Wasser entstehende Gas enthält ca. 71 % Acetylen, ca. 1 %

Äthylen, ca. 28 % Methan; daneben bilden sich nur geringe Mengen fester und flüssiger Kohlenwasserstoffe.

Das Cerkarbid C_2Ce stellte Moissan (*Compt. rend.* 122, 357; *Ann. Chim. Phys.* [7] 9, 305) durch Erhitzen von Cerdioxyd mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen dar. Die Verbindung bildet durchsichtige Krystalle vom spez. Gew. 5.23 und liefert mit Wasser ein Gemisch von Acetylen (über 70 %), Äthylen, Methan und von festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen.

Neben dem früher von Troost beschriebenen Zirkoniumkarbid ZrC_2 existiert nach Moissan und Lengfeld (*Compt. rend.* 122, 651) noch eine Verbindung ZrC, welche bei 10 Minuten dauerndem Erhitzen von Zirkonoxyd und Kohle mittels eines Stromes von 1000 Ampère und 50 Volt erhalten wird. Dieses Karbid besitzt eine graue metallische Farbe, ritzt Glas und Quarz und ist bemerkenswerter Weise selbst bei 100° gegen feuchte Luft beständig.

Ein Vanadinkarbid von der Formel CVa erhielt Moissan neuerdings (*Compt. rend.* 122, 1297) durch Erhitzen von Vanadinsäureanhydrid und Zuckerkohle mit einem Strom von 900 Ampère und 50 Volt während 9—10 Minuten. Die schön krystallisierende Verbindung ritzt Glas und liefert mit Chlor bei 500° ein leicht flüchtiges, flüssiges Chlorid; ihr spez. Gewicht ist 5.36. Ein nur 4.4 bis 5.3 % Kohlenstoff enthaltendes Vanadin erhielt Moissan durch Erhitzen von 182 g Vanadinsäureanhydrid mit 60 g Kohle in einer Kohlenröhre im Wasserstoffstrom mittels eines Stromes von 1000 Ampère und 60 Volt. Das so erhaltene Metall hat die gleichen Eigenschaften, wie das nach Roscoe dargestellte Vanadin.

Legierungen des Vanadins gewann Moissan durch Erhitzen, z. B. von Eisenoxyd, bez. Kupferoxyd mit Vanadinsäureanhydrid und Kohle. 5proz. Vanadinkupfer läfst sich schmieden und feilen und ist härter als Kupfer. $2^1/_2$proz. Vanadinaluminium, welches ebenfalls schmiedbar ist, gewann Moissan durch Eintragen einer Mischung von Vanadinsäure und Aluminiumfeile in geschmolzenes Aluminium. Mit Silber bildet Vanadin keine Legierung.

Seine früheren Versuche zur Darstellung von Chromkarbid und Chrom hat Moissan in einer ausführlichen Abhandlung (*Ann. Chim. Phys.* [7] 8, 559) zusammengefafst. Er zeigt darin, dafs man auch das in der Stahlfabrikation vielfach benutzte Ferrochrom (60proz. Chrom) im elektrischen Ofen bequem darstellen und von seinem hohen Kohlenstoffgehalt durch Umschmelzen in einem mit Calciumchromit ausgefütterten Kalktiegel befreien kann und weist darauf hin, dafs das Chrom sich auch zur Herstellung anderer Legierungen wertvoll erweise.

In einer zusammenfassenden Abhandlung über Molybdän (*Ann. Chim. Phys.* [7] 9, 238), welches auch direkt aus Molybdänerzen bequem in grofsem Mafsstab im elektrischen Ofen dargestellt werden kann (vergl. Guichard, *Compt. rend.* 122, 1270) betont Moissan, dafs dieses Metall, bez. sein Karbid, nunmehr ein wertvolles Hilfsmittel der Stahlfabrikation werden dürfte, da es einerseits ein flüchtiges Oxyd bildet, andererseits als konstituierender Bestandteil des Stahls wertvoll zu sein scheine.

Wolfram hat Moissan neuerdings (*Compt. rend.* 123, 13. *Ann. Chim. Phys.* [7] 8, 570) dadurch in vollkommen reinem, kohlefreiem Zustand erhalten,

dafs er das Gemenge von Wolframsäure und Kohle bei 900 Amp. und 50 Volt nicht vollkommen zum Schmelzen brachte. Die Tiegelkohle wirkt unter diesen Umständen bei der Reaktion nicht mit, während die überschüssige Wolframsäure verflüchtigt wird. Das reine Wolfram (spez. Gew. 18.7) ist nicht magnetisch, ritzt Glas nicht, nimmt aber im Schmiedefeuer, im Kohletiegel erhitzt, Kohlenstoff auf und ritzt dann Rubin. Es ist schwerer schmelzbar als Chrom und Molybdän. Von seinen Reaktionen kann hier nur das Verhalten gegen Kohlenstoff erwähnt werden, welcher, im elektrischen Ofen mit Wolfram erhitzt, das Wolframkarbid CW_2 (spez. Gew. 16.06 bei 18°) bildet.

Urankarbid C_3Ur_2 erhält man nach MOISSAN (*Compt. rend.* 122, 274; *Ann. Chim. Phys.* [7] 9, 323) als eine krystallinische, Glas und Bergkrystall, nicht aber Korund ritzende Masse (spez. Gew. 11.28), wenn man das Uranoxyd des Handels, nach der Methode von PELIGOT gereinigt, mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen (900 Amp., 50 Volt) 5—10 Minuten erhitzt. Das Urankarbid verbrennt im Sauerstoffstrom bei 370°, bildet im Stickstoffstrom bei 1100° teilweise ein Nitrit und wird von Wasser unter Bildung von Äthylen, Methan, Wasserstoff, sowie von flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen zersetzt. Die letzteren sind, wie das Verhalten gegen Silbernitrat zeigt, zum Teil ungesättigt; bei der Destillation sieden diese Kohlenwasserstoffe von 70—200° unter Hinterlassung eines bituminösen Rückstandes.

Durch Erhitzen dieses Urankarbids im Chlorstrom und Destillation des Uranchlorids über glühendes Kochsalz erhält man die Doppelverbindung $UrCl_4 . 2NaCl$, welche bei der Elektrolyse oder beim Erhitzen mit Natrium reines Uran liefert (*Compt. rend.* 122, 1088. *Ann. Chim. Phys.* [7] 9, 264). Dieses Metall kann man indes auch und zwar in krystallinischer Form durch Erhitzen von Uranoxyd mit Kohle im elektrischen Ofen (800 Amp., 45 Volt) erhalten. Das so gewonnene Uran enthält meist noch wenig Kohlenstoff, welcher durch mehrstündiges Schmelzen in einem mit Uranoxyd ausgekleideten Tiegel entfernt werden kann. Da indes das Uran sehr leicht Stickstoff aufnimmt, so muss der Tiegel in einem zweiten, gröfseren, mit einem Gemisch von Titansäure und Kohle ausgekleideten eingesetzt werden. Die Eigenschaften des metallischen Urans ähneln sehr denjenigen des Eisens; insbesondere nimmt dasselbe mit grofser Leichtigkeit Kohlenstoff auf; fein gepulvert zersetzt es schon in der Kälte langsam Wasser. Das Uran ist im elektrischen Ofen beträchtlich flüchtiger als das Eisen.

Die Mangankarbide, auf deren Darstellung im elektrischen Ofen MOISSAN wiederholt zurückkommt (*Ann. Chim. Phys.* [7] 9, 286, 320), werden von Wasser um so lebhafter zersetzt, je mehr ihre Zusammensetzung dem schon von TROOST und HAUTEFEUILLE entdeckten Karbid Mn_3C entspricht. Der Zersetzungsvorgang verläuft nach der Gleichung:

$$Mn_3C + 6H_2O = 3Mn(OH_2) + CH_4 + H_2,$$

während feste und flüssige Kohlenwasserstoffe von MOISSAN nicht beobachtet wurden (*Compt. rend.* 122, 421). Die Beständigkeit des kürzlich von MYLIUS, FÖRSTER und SCHÖNE (*Diese Zeitschr.* 13, 38) entdeckten, analog zusammengesetzten Eisenkarbids Fe_3C steht zu der Unbeständigkeit dieses Mangankarbids in prägnantem Gegensatz.

Die im vorstehenden beschriebenen Metallkarbide lassen sich, wie MOISSAN in einer zusammenfassenden Abhandlung (*Compt. rend.* **122**, 1462; *Chem. News* **74**, 15; *Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, 330) bemerkt, einteilen in solche, welche gegen Wasser beständig sind und solche, die von Wasser zersetzt werden. Die letztere Thatsache ist von geologischer Bedeutung und zumal die Bildung flüssiger und fester Kohlenwasserstoffe aus einigen Metallkarbiden veranlafst MOISSAN zu der Annahme, dafs in manchen Fällen — die Verschiedenartigkeit der Bildungsvorgänge hebt MOISSAN mit Recht hervor — auch das Erdöl sich aus Metallkarbiden gebildet haben könne; eine Hypothese, die bekanntlich insbesondere von MENDELEJEFF aufgestellt worden ist. Freilich entspricht die Zusammensetzung der flüssigen aus Urankarbid erhaltenen Kohlenwasserstoffe, welche reichlich Äthylene, wenig Paraffine und Acetylene enthalten, nicht derjenigen der Erdöle; doch hebt MOISSAN demgegenüber hervor, dafs unter den bei der Erdölbildung obwaltenden Bedingungen wasserstoffreichere Kohlenwasserstoffgemische entstehen konnten.[1]

Zu erwähnen ist noch, dafs Gold, Wismut, Blei und Zinn auch im elektrischen Ofen keinen Kohlenstoff aufnehmen. Dagegen löst Kupfer wenig, Silber und die Elemente der Platingruppe in gröfserer Menge Kohlenstoff auf und scheiden denselben beim Erkalten als Graphit aus (MOISSAN l. c. und *Compt. rend.* **123**, 16).

3. Darstellung und Eigenschaften der Silicide.

G. DE CHALMOT (*Americ. Chem. Journ.* 18, 319) stellt Calciumsilicid $CaSi_2$ dar, indem er im elektrischen Ofen (225 Amp. und 25 Volt) Kalk und Kohle mit überschüssigem Quarz schmolz. Das Produkt ist indes mit beträchtlichen Mengen Silicium, Eisensilicid und Calciumkarbid verunreinigt. Das Calciumsilicid, welches auch durch Erhitzen von Calciumkarbid mit überschüssigem Sand im elektrischen Ofen dargestellt werden kann, liefert beim Kochen mit Salzsäure Kieselsäure und Siliciumwasserstoff, während das beigemengte Silicium und Eisensilicid ungelöst bleiben.

Um Silicium im elektrischen Ofen darzustellen, empfiehlt derselbe Autor (*Ann. Chim. Phys.* [7] 8, 536) 40 Teile Quarzpulver, 5 Teile Mn_3O_4, 15 Teile Holzkohle und 15 Teile Kalk zu erhitzen und das Reaktionsprodukt mit Flufssäure in der Kälte und danach mit siedender Salzsäure auszuziehen. Man erhält alsdann Silicium als krystallinisches Pulver (Si-Gehalt 99.77 %).

---

[1] Die Hypothese, dafs das Erdöl als Zersetzungsprodukt von organischen Resten, insbesondere Fett aufzufassen sei, ist durch die Versuche von ENGLER experimentell begründet. Einige Einwände, welche man dagegen erheben konnte, sind durch den von mir kürzlich ausgeführten Versuch, nach welchem die ungesättigten Kohlenwasserstoffe des ENGLER'schen Druckdestillats leicht in Schmieröle umgewandelt werden können, insbesondere aber durch die Beobachtung entkräftet worden, dafs die Braunkohlen- und Schieferteeröle Naphtene enthalten (*Zeitschr. für angew. Chem.* **1896**, 288, 318). Die genannte Hypothese scheint mir daher in chemischer Hinsicht besser begründet zu sein als die MENDELEJEFF'sche, welche nach den bisher vorliegenden Beobachtungen die Entstehung der naphtenhaltigen Erdöle nicht zu erklären vermag.

HEUSLER.

Moissan (*Compt. rend.* **121**, 621; *Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, 289) hat krystallinisches Silicium im elektrischen Ofen (900 Amp. und 40 Volt) mit Eisen, Chrom und Silber zusammengeschmolzen. Während das letztere Metall das Silicium nur auflöst und als Siliciumkarbid wieder auskrystallisieren läfst, verbinden sich Eisen und Chrom mit Silicium zu den durch ihre Härte ausgezeichneten Siliciden $SiFe_2$ und $SiCr_2$; das Eisensilicid wird von dem überschüssigem Eisen durch 25⁰/₀ige Salpetersäure, das Chromsilicid von anhaftendem Chrom durch Flufssäure befreit.

Mangansilicid $SiMn_2$ stellte Vigouroux (*Compt. rend.* **121**, 171) in Moissan's Laboratorium dar durch Einwirkung von Silicium auf Mangan oder Manganoxydul und durch Reduktion von Kieselsäure und Manganoxyd mittels Kohle. Das Mangansilicid hat das spez. Gew. 6.6 bei 15° und wird von Wasser erst bei Rotglut, von verdünnten Säuren schon bei niederer Temperatur unter Bildung von Kieselsäure zersetzt.

Derselbe Chemiker stellte Nickel- und Kobaltsilicid ($SiNi_2$ bez. $SiCo_2$) nach dem für das Eisensilicid von Moissan benutzten Verfahren dar. Beide Silicide, welche das spez. Gew. 7.2 bez. 7.1 bei 17° haben, schmelzen leichter als die betreffenden Metalle.

G. de Chalmot beschrieb in einer vorläufigen Mitteilung (*Amer. Chem. Journ.* **18**, 95) ein Kupfersilicid Cu_5Si_2 (? d. Ref.), welches beim Erhitzen von Kupfer mit einem Überschufs von Kohle und Sand entsteht und ein in ähnlicher Weise erhaltenes, durch Calcium verunreinigtes Silbersilicid. Der letzteren Angabe stehen die entgegengesetzten Resultate Moissan's (s. o.) gegenüber. Auch hinsichtlich des Eisensilicids stimmen die Angaben de Chalmot's (*Americ. Chem. Journ.* **17**, 923) mit denjenigen Moissan's nicht überein.

4. Verschiedene Beobachtungen im elektrischen Ofen.

Während eine neuere Abhandlung Moissan's über das Titan (*Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, 229) nur eine Zusammenfassung früherer Versuche bringt, hat dieser Chemiker neuerdings seine Versuche über die Boride der Metalle fortgesetzt (*Compt. rend.* **122**, 424. *Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, 272) und in ähnlicher Weise wie früher das Eisenborid FeB die Boride des Nickels und Kobalts dargestellt. Man erhitzt diese Metalle mit amorphem Bor im elektrischen Ofen oder auch in einem guten Windofen und erhält einen Regulus, welcher bei der Behandlung mit mäfsig verdünnter Salpetersäure die Boride NiBo bez. CoBo als prismatische Krystalle hinterläfst. Beide Boride sind magnetisch und härter als Quarz. Von feuchter Luft werden dieselben zersetzt, im Sauerstoffstrom verbrennen sie bei Rotglut.

Metallsulfide werden nach Mourlot (*Compt. rend.* **123**, 54) im elektrischen Ofen teils zur Krystallisation gebracht, teils auch zersetzt.

E. Dufan (*Compt. rend.* **123**, 239) hat beim Zusammenschmelzen von Kobaltsesquioxyd mit Magnesia mittels eines Stromes von 300 Amp. und 70 Volt (10 Minuten) Magnesiumkobaltit $MgCoO_3$ in Form granatroter, metallglänzender Krystalle vom spez. Gew. 5.06 bei 20° erhalten. Die Existenz dieser bei hohen Temperaturen beständigen Verbindung ist wegen der Analogie des Kobaltdioxyds CoO_2 mit dem Mangansuperoxyd von Interesse. Das Kobaltit

ist härter als Glas und wird von Flufssäure, Salzsäure, Salpetersäure und Ammoniak zersetzt.

G. Oddo (*Atti. Acc. de Lincei Rudel* [1896] 1, 361. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 29, 621 Ref.) hat im elektrischen Ofen (120 Amp. und 40 Volt) das Meta- und das Orthosilikat des Calciums dargestellt. Beide Salze erstarren krystallinisch, doch zerfällt, wie schon Le Chatelier beobachtete, das Orthosilikat bei gewöhnlicher Temperatur zu einem amorphen Pulver; beide werden von Salzsäure unter Bildung gallertartiger Kieselsäure zerlegt und binden mit Wasser nicht ab. Kalkreichere Mischungen von Kieselsäure und Kalk schmelzen unter den erwähnten Bedingungen nur teilweise, und das porzellanartige Reaktionsprodukt besteht aus Calciumorthosilikat und freiem Kalk. Nur dieses Salz entsteht daher, wenn die Cementbereitung bei Gegenwart überschüssigen Kalks erfolgt.

Italienische Referate.

Bearbeitet von A. MIOLATI.

Über die Geschwindigkeit der photo-elektrischen Erscheinungen des Selens. — Über die Wirkung eines periodisch unterbrochenen Lichtstrahles auf Selen, von Q. MAJORANA. (*Rend. Acc. Lincei* [5] [1894] 1, 183; [1896] 1, 45.)

Verf. beschreibt zwei neue Arten sehr kleiner Selenzellen, bei welchen die Fläche, auf die das Licht wirkt, nur 1 ccm beträgt. Unter der Wirkung des Sonnenlichtes wird der elektrische Widerstand auf $^2/_3$ reduziert. Durch Anwendung eines drehenden Spiegels konnte Verf. feststellen, dafs die Erniedrigung des elektrischen Widerstandes nicht mit dem Aufhören der Lichtwirkung verschwindet, sondern dafs man auch nach 8 Sekunden noch einen Rest dieser Wirkung beobachten kann. Er bestimmt somit die Kurve, welche die Rückkehr des elektrischen Widerstandes auf den normalen Wert nach Aufhören der Lichtwirkung darstellt. Durch periodische Unterbrechung des Lichtstrahles findet er auf Grund mathematischer Betrachtungen die Kurve, welche auch den Gang der Erniedrigung des elektrischen Widerstandes darstellt.

Über die Gesetze der Fortpflanzung des Lichtes in magnetischen Krystallen, von A. SELLA. (*Rend. Acc. Lincei* [5] [1895] 2, 287 und 283.)

Die FRESNEL'schen Gesetze der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in den magnetischen Krystallen werden in der elektromagnetischen Lichttheorie unter der Annahme abgeleitet, dafs die magnetischen Konstanten untereinander gleich seien. Der Verf. integriert dagegen die allgemeinen HERTZ'schen Differentialgleichungen für krystallinische Körper unter Zuhilfenahme von linear polarisierten Wellen. Es wird die Gleichung der Normalfläche abgeleitet und dabei werden einige Spezialfälle diskutiert, unter diesen ist besonders die Möglichkeit eines einfach brechenden, anisotropen Krystalls hervorzuheben. Es wird ferner die Gleichung der Wellenfläche in dem Falle abgeleitet, dafs die magnetischen und elektrischen Hauptaxen zusammenfallen.

Sollten sich Abweichungen von den FRESNEL'schen Gesetzen in magnetischen Krystallen experimentell nachweisen lassen, so wären die Beobachtungen mit der hier entwickelten Formel zu prüfen.

Zur Feststellung der Wärmeeinheit, von A. BARTOLI. (*Rend. R. Ist. Lomb. Scienze e lett.* [2] 29, 99) und *Gazz. chim. Ital.* (1896) 1, 475.

Prof. A. BARTOLI wurde von der „British Association“ ersucht, seine Meinung über die Auswahl der Wärmeeinheit mitzuteilen. Verf. bemerkt, dafs bis vor kurzem viele als Wärmeeinheit diejenige Wärmemenge angenommen haben, welche erforderlich ist, um ein Kilogramm Wasser von 0° bis 1° zu er-

wärmen. Diese Wahl bietet den grofsen Nachteil, dafs es in der Praxis immer unbequem, und oft auch unmöglich ist, mit Wasser bei 0° zu arbeiten; aufserdem ist man berechtigt zu glauben, dafs in der Nähe des Erstarrungspunkts des Wassers komplexe Molekularaggregate existieren könnten, welche eine gewisse Quantität Wärme verbrauchen würden, um durch die Erwärmung dissoziiert zu werden. Andere haben vorgeschlagen, als Wärmeeinheit diejenige Wärmemenge anzunehmen, welche verbraucht wird, um ein Kilogramm Eis bei 0° zu schmelzen, oder auch die Wärmemenge die nötig ist, um ein Kilogramm Wasser bei 100° in gesättigten Dampf von 100° zu verwandeln. Es wurden endlich statt des Wassers auch andere Flüssigkeiten vorgeschlagen, wie z. B. Anilin.

Verf. bemerkt, nachdem er die geringe Zweckmäfsigkeit dieser Definitionen erwiesen hat, dafs aus den mit gröfster Sorgfalt ausgeführten Bestimmungen von Rowland und von Bartoli und Stracciati hervorgeht, dafs die spezifische Wärme des Wassers zwischen 13°—24° konstant ist, während sie in der Nähe von 0° und bei höherer Temperatur sehr variiert. Verf. schlägt deshalb vor, als thermische Einheit diejenige Wärmemenge anzunehmen, welche nötig ist, um ein Kilogramm Wasser von 15° um 1° zu erwärmen.

Zur Theorie der elektrolytischen Dissoziation in vom Wasser verschiedenen Lösungsmitteln. I. Methylalkohol, von G. Carrara. (*Gazz. Chim. Ital.* 1896. 1, 119—195.)

In einer früheren Arbeit (*Gazz. Chim. Ital.* [1894] 2, 505) konnte Verf. nachweisen, dafs das Triäthylsulfinjodid in verdünnten methylalkoholischen und Acetonlösungen die Elektrizität besser leitet als in Wasser, während für stärkere Lösungen das Gegenteil gilt. Verf. konnte damals, wegen des Mangels an genügenden Beobachtungen nicht feststellen, ob für jene Lösungsmittel die Gesetze der elektrischen Dissoziation giltig sind. In der vorliegenden, sehr umfangreichen Arbeit sucht Verfasser die Frage zu entscheiden und teilt die Bestimmungen der elektrischen molekularen Leitfähigkeit von zahlreichen binären Verbindungen in methylalkoholischer Lösung mit. Die Ergebnisse seiner Untersuchung können in folgendem zusammengefafst werden. — Methylalkohol ist für die meisten Elektrolyte ein ebensogut dissoziierendes Lösungsmittel wie das Wasser, und der Gang der Veränderungen der molekularen Leitfähigkeit der methylalkoholischen Lösungen ist durchaus demjenigen der wässerigen Lösungen vergleichbar, so dafs es berechtigt erscheint, auf sie die für die wässerigen Lösungen gebräuchlichen Rechnungsmethoden für die Grenzwerte und somit für die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen auszudehnen. Es existiert kein konstantes Verhältnis zwischen der Leitfähigkeit der Elektrolyten in methylalkoholischen und derjenigen in wässerigen Lösungen. Im allgemeinen sind die Grenzwerte kleiner als diejenigen, welche sich aus den wässerigen Lösungen ergeben, jedoch kommen Fälle vor, in welchen diese Werte gleich oder gröfser sein können. So findet sich die Thatsache bestätigt, dafs es Substanzen giebt, welche bei gleicher Verdünnung gleich stark oder besser in methylalkoholischer wie in wässeriger Lösung leiten. Die Anomalien lassen sich schwer erklären durch Annahme von besonderen Zersetzungen der aufgelösten Substanz oder von Reaktionen zwischen dieser und dem Lösungsmittel. Wenn die Grenzwerte genau sind, so mufs man annehmen, dafs die

Wanderungsgeschwindigkeit ein und desselben Ions je nach dem Salz, zu dem er gehört, verschieden ist. Sobald man dies nicht annehmen will, mufs man annehmen, dafs, auch wenn eine Tendenz, den Grenzwert zu erreichen vorhanden ist und auch im Fall. wo der Grenzwert experimentell erreicht wird, derselbe nicht der vollständigen Dissoziation der Substanz entspricht, sondern anderen speziellen Gleichgewichten.

Die Säuren und Basen, welche direkt den Grenzwert geben, sind zugleich jene Substanzen, denen die kleinste Leitfähigkeit gegenüber derjenigen ihrer wässerigen Lösung zukommt. Daher könnte man namentlich bei diesen Substanzen den erwähnten Zweifel in betreff ihrer vollständigen Dissoziation erheben. Die Ursache davon könnte entweder die Dissoziation des Lösungsmittels oder diejenige kleinster Wassermengen sein; um so mehr als die Leitfähigkeit solcher Substanzen von diesen Spuren Wassers ganz besonders beeinflusst wird, vielleicht weil das Wasser im Methylalkohol elektrolytisch dissoziiert ist und durch die mit der gelösten Substanz gemeinsamen Ionen wirkt.

Die Gröfse der durch die Siedemethode bestimmten Dissoziation fällt nicht zusammen mit derjenigen, welche für dieselbe Substanz und für eine gleiche oder annähernde Konzentration durch die elektrische Leitfähigkeit bestimmt wird.

Das Verdünnungsgesetz für die methylalkoholischen Lösungen scheint sich im allgemeinen zu bestätigen; von den angewandten Formeln scheint diejenige Ostwald's besser für die Säuren und Basen zu stimmen und die Rudolphi's besser für die Salze.

Die Gröfsenordnung der Leitfähigkeiten für die verschiedenen Elektrolyte ist nicht dieselbe für die methylalkoholischen und für die wässerigen Lösungen. Diese Thatsache würde, wie es scheint, verbieten, von einer oder mehreren physikalischen Konstanten das dissoziierende Vermögen eines Lösungsmittels abhängig zu machen, so dafs man a priori die Leitfähigkeit eines in diesem gelösten Elektrolyts voraussehen könnte, wenn man nicht jedesmal derartige störende Einflüsse beibringen kann, welche die elektrolytische Dissoziation, die das Lösungsmittel hervorbringen würde, modifizieren.

Die elektrolytische Dissoziation in Beziehung zu der Temperatur. I. Kryoskopische und ebullioskopische Studien wässeriger und methylalkoholischer Lösungen einiger Chloride, von R. Salvadori. (*Gazz. Chim. Ital.* [1896] 1, 237.)

Von theoretischen Erwägungen geleitet hat Arrhenius zu beweisen gesucht, dafs die Elektrolyte für eine bestimmte Temperatur ein Maximum der Leitfähigkeit zeigen sollen, und konnte speziell für die Phosphor- und hypophosphorige Säure dieses Maximum experimentell feststellen. Dies würde beweisen, dafs die Dissoziation der Elektrolyte mit zunehmender Temperatur abnimmt. Mit Arrhenius' Ergebnissen stimmen auch die Beobachtungen von P. Sack an Kupfersulfatlösungen überein.

Trotzdem ist man vielfach der Ansicht, dafs die elektrolytische Dissoziation mit der Temperatur zunehme und die Untersuchung Jahn's und Schröder's über die sechs ersten Fettsäuren haben die Sache weder in einem Sinn noch in dem anderen entschieden, da, wie sie zeigten, die Zunahme der Leitfähigkeit mit der Temperatur mit einer entsprechenden Zunahme des

Grenzwertes verbunden ist, so dafs die Konstante K praktisch unverändert bleibt.

Es giebt aber Fälle, welche doch auf eine Abnahme der Dissoziation bei wachsender Temperatur hindeuten und speziell bei einigen Metallsalzen, welche beim Erhitzen Farbeänderung zeigen (z. B. Kobalt- und Kupfersalze).

Verf. untersucht einige dieser Salze, sowohl in wässeriger als in methylalkoholischer Lösung und bestimmt ihren Dissoziationsgrad nicht nur aus der Gefrierpunktserniedrigung, sondern auch aus den Siedepunktserhöhungen.

Zur Untersuchung kamen die Chloride des Kobalts, Nickels, Mangans und Kupfers, und es hat sich das Resultat ergeben, dafs dieselben in wässeriger Lösung bei 0° stärker dissoziiert sind als bei 100°, was zu der Erscheinung der Farbeänderung sehr gut stimmt.

Die Dissoziation der Chloride des Kupfers, Kobalts und Mangans in methylalkoholischer Lösung ist nahezu gleich null, während die des Nickelchlorids bedeutender ist.

Nach dem Ref. bestätigen die Ergebnisse des Verf., was WERNER und er schon früher ausgesprochen haben, d. h. dafs die Ionisierung der Bestandteile eines Salzes mit der Bildung von Hydraten oder ähnlichen Verbindungen innig zusammenhängt (*Diese Zeitschr.* 5, 311, 486). Dies hat sich besonders klar bei Bromotetramminpurpureokobaltbromid $\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(NH_3)_4\\ H_2O\\ Br\end{matrix}\right)Br_2$ und Bromopraseokobaltbromid $\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(NH_3)_4\\ Br_2\end{matrix}\right)Br$ gezeigt. Diese Salze ändern ihre Leitfähigkeit, indem beide diejenige des $\left(\mathrm{Co}\begin{matrix}(NH_3)_4\\ (H_2O)_2\end{matrix}\right)Br_3$ Tetramminroseokobaltbromid erreichen, d. h. mit der Aufnahme des Wassers werden die Bromatone, welche anfangs mit dem positiven Komplex verbunden waren, ionisiert. Bei einer bestimmten höheren Temperatur sollte in Übereinstimmuug mit ARRHENIUS' Erörterungen, der umgekehrte Prozefs vor sich gehen, d. h. Wasser sollte aus dem positiven Komplex austreten und an dessen Stelle sollten negative Ionen eintreten, was eine Verminderung der Dissoziation verursachen würde. Bei weniger beständigen Verbindungen als den Hydraten, z. B. Alkoholaten etc. könnte dieser Prozefs bei verhältnismäfsig niedriger Temperatur vor sich gehen.

Es wäre alsdann von Interesse, zu sehen, ob z. B. die nach dem Verf. bei dem Siedepunkt des Methylalkohols nicht dissoziierten Salze bei einer niedrigeren Temperatur in Ionen gespalten wären. Dies scheint möglich nach den von CARRARA festgestellten Thatsachen (vergl. vorstehendes Ref.).

Über die Wirkung des Äthylnitrats auf das Hydroxylamin. — Vorläufige Mitteilung von A. ANGELI (*Rend. Acc. Lincei* [5] 5a, 120.)

Bekanntlich geben die Ester organischer Säuren mit Hydroxylamin die Hydroxamsäuren R-CO.NH(OH) oder $R\text{-}C\begin{matrix}\diagup NOH\\ \diagdown OH\end{matrix}$. Diese Reaktion wird vom Verf. auch auf einige Ester anorganischer Säuren angewandt.

Zu einer ziemlich verdünnten alkoholischen Lösung von zwei Atomen Natrium wurde eine ebenfalls alkokolische Lösung eines Moleküls Hydroxylaminchlorhydrat hinzugefügt, von Chlornatrium abfiltriert, und zu dem Filtrat ein Molekül Äthylnitrat gegeben. Es scheidet sich bald ein weisser krystalli-

nischer Niederschlag ab, welcher sehr löslich in Wasser ist und durch Säuren unter Gasentwickelung zersetzt wird. Mit Silbernitrat bekommt man einen anfangs gelben Niederschlag, welcher sich dann unter Gasentwickelung schwärzt. Verf. glaubt, dafs diese Verbindung das Dinatriumsalz des Nitrohydroxylamins oder Oxynitramids NO_2-NH(OH) sei.

Bei Anwendung von Amylnitrit erhält Verf. ein gelbliches Natriumsalz, welches beim Erhitzen mit Heftigkeit explodiert, durch Säuren zersetzt wird und mit Silbernitrat eine voluminöse bald sich schwärzende Fällung liefert.

Die mitgeteilten Versuche haben einen vorläufigen Wert, Verf. bezweckt damit nur, sich die weitere Bearbeitung des Gebietes zu reservieren.

Neue Versuche über die Reaktion von Anderson, von A. Cossa. (*Rend. Acc. Lincei* [5] **5** a, 245.)

Bei einer früheren Gelegenheit hat Verf. gezeigt (*Diese Zeitschr.* **6**, 338), dafs die Reaktion Anderson's (d. h. Abspaltung 2 Mol. Salzsäure aus den Platinaten der Pyridinbasen) auch bei den Platiniten derselben Basen stattfindet. Verfasser teilt jetzt mit, dafs diese Reaktion auch an Pyridinchloropalladit und an den Chloropalladiten und Chloroplatiniten anderer Amine vor sich geht.

1. Wenn man bei gewöhnlicher Temperatur zu einer konzentrierten neutralen Lösung salzsauren Pyridins eine neutrale Kaliumchloropalladitlösung hinzufügt, so fängt nach einigen Minuten eine krystallinische gelbe Masse sich auszuscheiden an, indem die Lösung immer mehr und mehr sauer wird. Die mikroskopische Untersuchung der Ausscheidung zeigt, dafs sie aus äufserst kleinen orthoëdrischen Prismen besteht, welche keinen nachweisbaren Dichroismus zeigen. Der Analyse zufolge kommt ihnen die Formel $Pd(C_5H_5N)_2Cl_2$ zu. Unter den Versuchsbedingungen des Verf. geht die Anderson'sche Reaktion viel rascher von statten, als bei dem Chloroplatinit derselben Base.

2. Das Anilinchloropalladit verliert ebensoleicht wie das Pyridinsalz zwei Moleküle Salzsäure. Das Palladosanilinchlorid besteht aus ganz kleinen orthoëdrischen Prismen von blafsgelber Farbe, die in Wasser und Alkohol nahezu unlöslich sind. Bei Anilinchloroplatinit geht die Abspaltung der zwei Moleküle Salzsäure langsamer vor sich. Zu diesem Zwecke werden die gemischten neutralen Lösungen von salzsaurem Anilin und Kaliumplatinit bei 60° erwärmt. Das Platosanilinchlorid bildet ein graugelbes Pulver, welches aus sehr dünnen monoklinen Prismen besteht, die sich bei einem von der Hauptaxe des Nichols und der mehr hervorstehenden Kante gebildeten Winkel von 34′ auslöschen.

3. Die Anderson'sche Reaktion findet bei gewöhnlicher Temperatur sofort statt in einer Mischung der neutralen Lösungen von salzsaurem Paratoluidin und Kaliumchloropalladit. Das Palladosoparatoluidinchlorid besteht aus einem mikrokrystallinischen Pulver. Die Lösungen des Paratoluidinchlorhydrats und des Kaliumchloroplatinits scheiden beim Mischen, sehr langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rascher in der Nähe der Siedehitze, das Platosoparatoluidinchlorid als grauweifses, kryptokrystallinisches Pulver ab. Aus den Mutterlaugen der in der Hitze abgeschiedenen Verbindung schiefsen schöne gelbrote, monokline Tafeln von der Formel

$$Pt(C_7H_7NH_2)_2Cl_2 . (C_7H_7NH_2 . HCl)_2 PtCl_2$$

aus. Eine Verbindung, die in analoger Weise zusammengesetzt ist, wie die-

jenigen, welche Anderson bei der Zersetzung des Pyridinchloroplatinats und Verf. bei derjenigen des Pyridinchloroplatinits erhalten haben.

4. Das Chloropalladit, das Chloroplatinat und das Cloroplatinit des mit dem paratoluidin isomeren Benzylamin zeigen die Anderson'sche Reaktion nicht.

5. Die Geschwindigkeit der Anderson'schen Reaktion für eine bestimmte Temperatur hängt sowohl von der Konzentration, als von der abgespaltenen Menge der Salzsäure ab; erreicht die letztere eine bestimmte Grenze, so wird die Reaktion gehemmt.

Bemerkungen zur Fällbarkeit der Platinsulfide. — Kolloidales Platinsulfid, von U. Antony und A. Lucchesi. (*Gazz. Chim. Ital.* [1896] 1, 211.)

Von den verschiedenen Verbindungen des Platins mit Schwefel kann nur das PtS_2 direkt durch Schwefelwasserstoff aus den Platinaten erhalten werden, während man die anderen nach besonderen Methoden darstellt. Da es sich bei Gold-, Iridium- und Merkurosulfid gezeigt hat, daſs die Temperatur, bei welcher die Fällung stattfindet, einen Einfluſs auf die Zusammensetzung hat, so haben die Verf. auch das Platin in dieser Hinsicht untersucht. Es wurde besonders gereinigte Chlorplatinwasserstoffsäure angewandt und gefunden, daſs Schwefelwasserstoff bei 90° aus einer 3 %igen Lösung das Platin vollständig als PtS_2 ausfällt. Bei gewöhnlicher Temperatur dagegen hat man keine vollständige Abscheidung des Platins. Dies scheidet sich teilweise als ein Niederschlag von verschiedener Zusammensetzung aus, wahrscheinlich als Zersetzungsprodukt eines Sulfhydrats $PtS(SH)_2$, zum Teil dagegen bleibt es als kolloidales Schwefelplatin in Lösung. Bei sehr verdünnten Lösungen (5 %) und bei gewöhnlicher Temperatur bekommt man keinen Niederschlag, es bildet sich nur kolloidales Schwefelplatin.

Über die hydrolytische Zersetzung des Ferrinitrats und des Ferrisulfats, von U. Antony und G. Gigli. (*Gazz. Chim. Ital.* [1896] 1, 293.)

Verf. verfolgen die Zersetzung des Ferrinitats und Ferrisulfats nach den gleichen Gesichtspunkten, wie sie früher die hydrolytische Zersetzung des Ferrichlorids untersucht haben (*Diese Zeitschr.* 12, 74) und wenden dabei dieselbe Versuchsmethode an und suchen sich unter dieselben Versuchsbedingungen zu stellen. Die Lösungen des Ferrinitrats und des Ferrisulfats werden auf dieselbe Art bereitet, wie die des Chlorids d. h. durch Lösen des Eisenoxydhydrats in der genauen Menge Saure.

Das Verhältnis zwischen dem Gewicht des Salzes und des Wassers schwankte bei dem Nitrat zwischen 1:2 bis 1:100000; zur Untersuchung kamen 34 Lösungen. Bei dem Sulfat war das Verhältnis zwischen 1:10 bis 1:120000 und wurden 28 Lösungen untersucht.

Was die hydrolytische Zersetzung des Eisennitrats betrifft, so kommen die Verff. zu folgenden Schluſsfolgerungen:

1. Daſs die Zersetzung sich in wenig längerer Zeit und in derselben Weise, wie beim Chlorid vollzieht. Es bilden sich zuerst mono-, dann bihydroxylierte Derivate, welche ungefähr den Verdünnungen 1:1500 und 1:20000 entsprechen, darauf lösliches Eisenhydrat von Graham, dessen Bildung bei Verdünnungen von ungefähr 1:80000 vollständig ist.

2. Für die konzentrierten Lösungen bis 1:15 ist die Zersetzung nicht abschätzbar, weil das monohydroxylierte Nitrat, welches sich durch die Wirkung des Wassers bilden kann, auf das Nitrat unter Bildung des basischen Salzes von SCHÖNBEIN $Fe_2O(NO_3)_4$ reagiert. Dieses giebt mit Ferrocyankalium lösliches Berlinerblau und Eisenoxydhydrat, welches sich mit der in der Flüssigkeit vorhandenen Salpetersäure zu Eisennitrat verbindet.

3. Die mono- und bihydroxylierten Derivate können nicht als basische Salze betrachtet werden, sondern als Derivate der Bi- und der Orthosalpetersäure ($H_4N_2O_7$ nnd H_5NO_5), weil sie vollständig farblos sind im Gegensatz zu dem, was bei den basischen Salzen der anderen Metalle und des Eisens selbst statt hat.

4. Auch bei dem Nitrat, wie bei dem Chlorid sind die verschiedenen Gleichgewichte, welche sich in den verschiedenen Lösungen herstellen, unter unveränderten Bedingungen beständig. Verändern sich die Bedingungen, wie es der Fall ist bei Hinzufügen des Ferrocyankaliums, so bildet sich das Ferrisalz vollkommen wieder, um so mit dem Ferrocyankalium zu reagieren, so dafs die Arbeit der Hydrolyse vollkommen aufgehoben wird. Dies gilt so lange, bis die Grenze der vollständigen Zersetzung in Salpetersäure und Ferrihydrat erreicht wird, welche dabei wegen der anwesenden Wassermenge keine gegenseitige Wirkung ausüben können.

Für das Sulfat waren die Ergebnisse durch die Bildung unlöslichen Ferrihydrats verwickelt, gleichwohl hat die Untersuchung ergeben, dass auch Ferrisulfat der hydrolytischen Zersetzung (in Schwefelsäure und nicht kolloidales Ferrihydrat) unterliegt und zwar ist diese Zersetzung für eine Verdünnung wenig über 1:60000 vollständig. Wie bei dem Chlorid bilden sich bei dieser Zersetzung zuerst lösliches monohydrites-, dann weniger lösliches dihydriertes Sulfat, welche wahre und eigentlich basische Salze sind, wie ihre dem Eisenhydrat analoge Färbung beweist. Auch beim Sulfat kann die Zurückbildung des Salzes auftreten, wenn das hergestellte Gleichgewicht durch Ferrocyankalium eine Störung erfährt, aber nur dann, wenn die Wassermenge die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Eisenoxydhydrat nicht verhindert.

Über die aus den hydrolytischen Zersetzungen abgeleiteten Affinitätskoefficienten der Säuren, von U. ANTONY. (*Rend. Acc. Lincei* [5] 5, 1. 197. (1895.)

Verf. benutzt die Ergebnisse seiner gemeinschaftlich mit G. GIGLI ausgeführten Untersuchungen über die hydrolytische Zersetzung des Eisenchlorids, Nitrats und Sulfats, um die Affinitätskoëffizienten der mit dem Eisen verbundenen Säuren zu bestimmen.

Aus den erwähnten Untersuchungen geht hervor, dafs um 1 Teil Salz vollständig in Hydrat und Säure zu zersetzen

für das Chlorid 120000 Teile Wasser,
für das Nitrat 80000 Teile Wasser,
für das Sulfat 60000 Teile Wasser,

nötig sind. Wenn man auf Grund dieser Zahlen die Menge Wasser berechnet, welche nötig ist, um einen Säurerest abzuspalten, so findet man, dafs um ein Chlor abzutrennen 6480000 Teile Wasser nötig sind, während NO_3 6430000 und $\frac{SO_4}{2}$ 3980000 Teile brauchen.

Diese Zahlen verhalten sich zueinander wie

$$1:0.99:0.61 = Cl:NO_3:\frac{SO_4}{2}$$

während nach THOMSEN die Affinitätskoëffizienten der Salzsäure, der Salpetersäure und der Schwefelsäure sich zueinander verhalten wie 1:1:0.49.

Die Übereinstimmung ist also in Anbetracht der Versuchsmethoden ziemlich gut.

Bestimmung von kleinen Mengen Blei im Wasser, von U. ANTONY und T. BENELLI. (*Gazz. Chim. Ital.* [1896] 1, 218).

Die Bestimmung der von Wasser aus Bleiröhren aufgenommenen Menge Blei ist, wegen ihres sehr geringen Betrages nicht ganz leicht. Beim Fällen mit Schwefelwasserstoff scheidet sich kein Bleisulfid aus und nur die Lösung nimmt eine braune Färbung an.

Verff. setzen zu dem untersuchten Wasser Quecksilberchlorid und fällen mit Schwefelwasserstoff aus. Quecksilbersulfid zieht das Bleisulfid mit sich nieder. Der Niederschlag wird filtriert und dann im Schwefelwasserstoffstrom oder an der Luft geglüht und der Rückstand von PbS resp. $PbSO_4$ gewogen. Die Resultate sind sehr gut.

Der Nachweis der Chromate und der Arsenite in der qualitativen Analyse, von N. TARUGI. (*Gazz. Chim. Ital.* [1896] 1, 220.)

Antwort auf einige Bemerkungen von U. ANTONY (vergl. *Diese Zeitschr.* 12, 76 1896.)

Über die hydraulischen Cemente, von G. ODDO. (*Rend. Acc. Lincei* [5] 5, 1, 331).

Antwort auf die Bemerkungen von A. COSSA und O. REBUFFAT (vergl. *Diese Zeitschr.* 12, 75.

Anorganische Chemie.

Allgemeiner Teil.

Die Einwirkung saurer Oxyde auf die Salze von Hydroxysäuren, von G. G. HENDERSON und D. PRENTICE. II. Mitteilung. (*Journ. Chem. Soc.* [1895] **67**, 1030—1040).

In Fortsetzung der früheren Versuche (*Diese Zeitschr.* **8**, 405 Ref.) wird die Einwirkung von Antimon- und Arsentrioxyd auf die Alkalisalze der Citronensäure, Äpfelsäure, Milchsäure und Schleimsäure untersucht. Mit den Alkalicitraten werden Verbindungen des Typus $SbOM_3(C_6H_6O_7)_2 + xH_2O$ und entsprechende Arsenverbindungen erhalten. Die äpfelsauren Salze lieferten einen Körper $(SbO)_2K_4(C_4H_5O_5)_6 + 3H_2O$; andere Salze, sowie entsprechende Arsenverbindungen waren hier nicht darstellbar. Ebensowenig konnten aus dem milchsauren Salze krystallisierende Produkte gewonnen werden. Aus dem schleimsauren Kali wurde ein Körper $2SbOKC_6H_8O_8KC_6H_9O_8, 6H_2O$ dargestellt. In allen Fällen wurde die wässerige Lösung des organischen Salzes mit dem sauren Oxyde in der Siedehitze abgesättigt, und dann die Lösung entweder direkt zur Krystallisation gebracht oder mit Alkohol bis zum Entstehen einer Fällung behandelt. Nach der Ansicht der Verf. sind die Reste SbO und AsO der sauren Oxyde in diesen Körpern entweder an Stelle der Wasserstoffatome der Alkoholhydroxylgruppen getreten oder es liegen Derivate der antimonigen resp. arsenigen Säure vor, in denen zwei Hydroxylgruppen der sauren Oxyde durch organische Säurereste vertreten sind. *Rosenheim.*

Einwirkung von Metallen auf die photographische Platte, von R. COLSON. (*Compt. rend.* **123**, 49).

Bringt man eine Zinkplatte in Berührung mit einer Bromsilbergelatineplatte, oder stellt man dieselben in nicht zu weiter Entfernung von derselben auf, so zeigt die Platte nach 48stündiger Einwirkung nach dem Entwickeln eine deutliche Trübung. Da zunächst eine Ausstrahlung unbestimmter Natur vermutet wurde, bedeckte Verf. das Zink mit einer Schablone, und es hätte sich nun das Schattenbild dieser Schablone auf der Platte abzeichnen müssen. Das war jedoch nicht der Fall, sondern es zeigte sich nur an der dem Zink gegenüberliegenden Stelle eine undeutliche Trübung. Die Wirkung geht durch Papier. Holz, Metalle, krystallisierte Körper und Glas verhindern dieselbe. Verf. glaubt, daſs dieser Wirkung eine Verdampfung des Zinks zu Grunde liegt; auf der Platte selbst ist allerdings keine Veränderung zu bemerken, doch bringen die Spuren verdampfenden Metalles die Bromsilbergelatine in den reduktionsfähigen Zustand. Magnesium und Kadmium haben eine ähnliche Wirkung. Dagegen lieſs sich dieselbe nicht bei Blei, Zinn, Kupfer, Eisen und Aluminium nachweisen. *E. Thiele.*

Über die Verdampfung der Metalle bei gewöhnlicher Temperatur, von H. Pellat. (*Compt. rend.* **123**. 104.)

Im Anschlufs an die vorstehende Mitteilung (s. d. vorstehende Ref.) bemerkt Verf., dafs er schon vor vier Jahren ähnliche Versuche mit Eisen ausgeführt hat, deren Veröffentlichung damals jedoch unterblieben ist. Er glaubt, dafs diese Einwirkung der Metalle auf die photographische Platte nicht auf eine Verdampfung derselben zurückzuführen sei, sondern dafs sie ihren Grund in einer gewissen Ausstrahlung habe, wie sie ja vor kurzem von Becquerel beim Uran beobachtet worden ist. *E. Thiele.*

Chemische Untersuchungen und spektroskopische Studien über verschiedene Elemente, von Jean Servais Stas. (*Chem. News* **72**, 177 u. ff.)

Übersetzung eines Teiles der kürzlich in Brüssel erschienenen gesammelten Werke des verstorbenen Forschers. *E. Thiele.*

Über eine neue, reichliche Quelle zur Darstellung der seltenen Erden: Thorium, Cerium, Yttrium, Lanthan, Didym und Zirkon, von T. L. Phipson. (*Chem. News* **73**, 145.)

Verf. fand, dafs norwegischer Granit nicht unbeträchtliche Mengen seltener Erden enthält. Durch Behandeln des feingepulverten Gesteins mit Salzsäure erhielt er fast 2 % von Oxyden und Karbonaten von seltenen Erden. *E. Thiele.*

Über eine neue seltene Erde, die dem Samarium sehr ähnlich ist, von Eug. Demarçay. (*Compt. rend.* **122**, 728.)

Verf. hat die samariumreichen Erden mit rauchender Salpetersäure behandelt, und so eine besondere Erde erhalten, deren Nitrat in konzentrierter Salpetersäure leichter löslich als das des Gadoliniums, schwerer als das des Samariums ist. Die Erde selbst ist farblos, ihre Salze zeigen kein Absorptionsspektrum, das Funkenspektrum zeigt charakteristische, von allen anderen Erden verschiedene Linien. Sie ist schwächer basisch als Lanthan und Cer, basischer als Ytterbin; das Kaliumdoppelsulfat ist verhältnismäfsig leicht löslich. *E. Thiele.*

Über die in den Monazitsanden enthaltenen Erden, von P. Schützenberger und O. Boudouard. (*Compt. rend.* **122**, 697).

Verf. beschreiben die verschiedenen Fällungsmethoden. *E. Thiele.*

Über die Eigenschaften der aus ihren Amalgamen abgeschiedenen Metalle, von M. Guntz. (*Compt. rend.* **122**, 465).

Nach Molekulargewichtsbestimmungen in Quecksilber gelöster Metalle, ebenso wie nach Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit derartiger Lösungen ergiebt sich, dafs die Metalle sich in den Amalgamen in atomarem Zustande befinden. Entfernt man nun das Quecksilber durch Verdampfen im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur, so bleiben die Metalle in einem, wenn auch nicht atomaren, so doch stark disaggregiertem Zustande zurück. Die chemischen Eigenschaften der so erhaltenen Metalle sind daher aufserordentlich energisch. Verfasser hat nachgewiesen, dafs die Oxydationswärme von derartig dargestelltem Mangan gröfser ist als die von gewöhnlichem geschmolzenen Mangan. Chrom verändert sich nicht an der Luft, nachdem es geschmolzen war, es ist aber sehr leicht angreifbar, wenn es aus dem Amalgam abgeschieden

worden ist. In gleicher Weise dargestelltes Molybdän ist stark pyrophorisch. Auf ähnliche Ursachen ist die grofse Reaktionsfähigkeit verschiedener aus ihren Oxyden durch Reduktion dargestellter Metalle zurückzuführen. *E. Thiele.*

Über eine neue Methode der Darstellung von Legierungen, von Henri Moissan. (*Compt. rend.* **122**, 1302.)

Bringt man in geschmolzenes Aluminium Metalloxyde, so werden diese durch das Aluminium reduziert. Verf. hat in dieser Weise Legierungen des Aluminiums mit den Metallen der sonst nur mit Hilfe des elektrischen Ofens reduzierbaren Oxyde, wie Molybdän, Wolfram, Uran und Titan erhalten. So konnte eine Wolframlegierung mit 75 °/₀ Wo dargestellt werden. Die Reaktionswärme bringt die Legierung zum Schmolzen. Die Methode ist eine allgemeine und läfst sich z. B. auch zur Darstellung von Wolfram und Titanstahl im Martin-Siemens Ofen anwenden. *E. Thiele.*

Überblick der Neuerungen in der anorganischen chemischen Industrie. von F. H. Thorp. (*Amer. Chem. Journ.* 18, 420.)

Der Artikel befafst sich mit dem neueren Verfahren bezüglich der Gewinnung und Verarbeitung von Schwefel, Pyriten, Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure. *E. Thiele.*

Die modernen Explosivstoffe, von Vivian B. Lewes. (*Mon. Sc.* [4] 11, 639—666).

Die Abhandlung bietet eine erschöpfende Zusammenstellung alles dessen, was sich auf die bisher dargestellten Explosivstoffe bezieht. Wir finden einen kurzen geschichtlichen Überblick, die chemischen Eigenschaften der Explosivstoffe und ihrer Zersetzungsproduckte; ferner wird die Theorie der Explosionswirkungen erörtert. Die technische Darstellung, Wirkungsverschiedenheiten, und die Bedingungen für ihre verschiedenen Anwendungen werden eingehend beschrieben. *E. Thiele.*

Über einige kolloïdale Verbindungen der seltenen Erden, von Marc. Delafontaine. (*Chem. News* 73, 234.)

Beim Versetzen einer ziemlich konzentrierten Lösung von Yttrium-, Terbium-, Erbium-, Didym- oder Lanthanacetat, mit verdünntem Ammoniak in geringem Überschufs bildet sich zunächst ein Niederschlag, der sich aber wieder löst. Durch Dialyse läfst sich aus der Lösung Ammoniumacetat und ein Teil des Erdacetats trennen. Eine gleiche Lösung erhält man bei langem Stehenlassen der reinen Erden mit neutraler Acetatlösung. Die Lösungen opaleszieren etwas und zeigen geringe Fluoreszenz. Bei längerem Stehen sind sie, abgesehen von der Didymlösung, ziemlich beständig. Durch Erwärmen auf 60° und Hinzufügen von wenig verdünnter Oxalsäurelösung koagulieren die Lösungen. Beim Eindunsten im Vakuum bleibt ein gummiartiger Rückstand, der sich teilweise nicht wieder in Wasser löst, und noch Essigsäure enthält. *E. Thiele.*

Über die gesetzmäfsige Beziehung zwischen der Bedingung und der Gröfse der chemischen Umsetzung, von A. V. Harcourt und W. Esson. (*Proceed. Roy Soc.* [1895] 58, 108—113.)

Über die periodische Anordnung der Elemente, von WYROUBOFF. (*Chem. News* **74**, 31.)

Verf. weist auf verschiedene Mängel des von MENDELEJEFF aufgestellten periodischen Systems der Elemente hin. Bei den vielen Ausnahmen (die Atomgewichte von Tellur, Lanthan, Cer und anderen) dürfe das periodische Gesetz nicht einmal als empirisches Gesetz Geltung beanspruchen. *E. Thiele.*

Über die Farbe der Ionen als Funktion des Atomgewichtes, von W. ACKROYD. (*Chem. News* **73**, 221.)

Prioritätsreklamationen in Bezug auf die Abhandlung von THOMSEN (*Diese Zeitschr.* **10**, 155.) *E. Thiele.*

BERTHELOT's „Beiträge zur Geschichte der Chemie“, von H. CARRINGTON BOLTON. (*Chem. News* **73**, 214.)

Über die Vergasung einiger schwer schmelzbarer Körper, von HENRI MOISSAN. (*Ann. Chim. phys.* [7] **9**, 133.) S. *Diese Zeitschr.* **11**, 293 Ref.

Über die Erstarrungspunkte von Metalllegierungen, von H. GAUTIER. (*Compt. rend.* **123**, 109.)

Verf. hat Legierungen von Zinn-Nickel, Zinn-Aluminium, Aluminium-Silber, Antimon-Aluminium in den verschiedensten Mengenverhältnissen bezüglich ihres Erstarrungspunktes untersucht. Es ergaben sich hierbei die folgenden Bestimmungsreihen:

SnNi	Temp.	SnAl	Temp.	AlAg	Temp.	SbAl	Temp.
0	232°	0	232°	0	650°	0	632°
0.01	231°	0.05	229°	20	615°	1.13	630°
5	670°	1	328°	44	585°	5.42	855°
10	800°	2.4	390°	70.2	570°	8.40	945°
25	1165°	5.5	470°	79.7	645°	10.28	1030°
33.33	1270°	7	500°	84.6	720°	14.66	1048°
40	1310°	8.5	520°	88.7	750°	18.65	1035°
50	1290°	12.5	565°	89.7	740°	25	1010°
66.66	1190°	15.7	580°	91.8	760°	36.43	983°
75	1230°	19	565°	94	790°	54.47	950°
83.3	1320°	20.5	553°	96.3	815°	60	945°
90.9	1390°	27	558°	98.75	855°	66	950°
100	1450°	54	605°	100	954°	68.52	940°
		70	622°			84.89	800°
		83	637°			91.9	734°
		100	650°			100	650°

Alle Reihen zeigen Maxima resp. Minima, die auf der Bildung bestimmter Verbindungen beruhen. Es läfst sich danach auf die Existenz folgender Verbindungen schliefsen: Ni_3Sn_2, SnAl, Sn_3Al_2, Ag_3Al, SbAl, von denen einige schon früher isoliert worden sind. Ein eigentümliches Verhalten zeigen die Antimon-Aluminiumlegierungen. Für die meisten Legierungen liegt der Erstarrungspunkt niedriger, als derjenige der am schwersten schmelzbaren Komponenten. Bei den Antimon-Aluminiumlegierungen liegen jedoch die Erstarrungspunkte immer höher als der des von beiden Metallen am schwersten schmelzbaren,

des Aluminiums. Nur die sehr goldreichen Aluminiumgoldlegierungen zeigen die gleiche Eigenschaft. Die Legierungen, welche ungefähr der Zusammensetzung SbAl entsprechen, verwandeln sich langsam in eine staubförmige Masse, die bei 1100° noch nicht schmilzt. — Der Schmelzpunkt des Antimons liegt nicht, wie in den meisten Lehrbüchern angegeben ist, bei 430°, sondern bei 632°. *E. Thiele.*

Über Metalllegierungen, von H. Gautier. (*Compt. rend.* **123**, 172.)

In Fortsetzung der vorstehend ref. Untersuchung hat Verf. die Erstarrungspunkte der Legierungen von Cadmium-Silber, Zink-Silber, Kupfer-Nickel und Antimon-Silber bestimmt, und gelangt dabei zu folgenden Reihen:

Cd-Ag	Temperatur	Zn-Ag	Temperatur	Sn-Ag	Temperatur
0	322°	0	433°	0	232°
4	355°	6.25	465°	4.86	221°
10.6	422°	30	595°	16.66	312°
21.75	525°	52.17	695°	25	355°
36.23	660°	58	715°	33.33	390°
42	710°	62	690°	40	430°
51	755°	72.50	695°	50	475°
60.16	805°	76.60	730°	58.82	535°
68.65	840°	89.54	870°	66.66	600°
77.63	880°	94.24	910°	74.62	682°
86.1	925°	100	954°	83.33	815°
91.8	945°			90.9	900°
95.5	950°			100	954°
100	954°				

Nach diesen Bestimmungen ist nur die Existenz einer Verbindung CuNi wahrscheinlich. Für die übrigen Legierungen weisen die schnell steigenden Erstarrungspunkte bei Hinzufügen des schwer schmelzbaren Metalls auf das Bestehen von isomorphen Mischungen hin. *E. Thiele.*

Zur Bestimmung der Gröfse der Krystallmoleküle, von A. Fock. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1895] **28**, 2734—2742.)

Verf. untersucht das von Muthmann und Kuntze sowie von M. Herz mitgeteilte Beobachtungsmaterial über die Löslichkeit von Mischkrystallen auf die Konstanz des Quotienten $\frac{c}{x}$ oder $\frac{c}{\sqrt{x}}$ (c = die Molekülenzahl eines Salzes im Liter der Lösung, x = Molekülprozente desselben Salzes im Mischkrystalle). Bei dem von Muthmann untersuchten Salzpaare $KH_2PO_4KH_2AsO_4$ ergiebt sich die Konstanz des Quotienten $\frac{c}{x}$ woraus Verf. den Schlufs zieht, dafs die Salze im Mischkrystalle dasselbe Molekulargewicht haben wie in der Lösung, während bei dem Paare $N_2MnO_4KClO_4$ die Konstanz des Quotienten $\frac{c}{\sqrt{x}}$ dafür sprechen soll, dafs die beiden Salze als Doppelmoleküle im festen Mischkrystalle vorhanden sind. Die Dissoziation in der Lösung braucht nicht in Rechnung gebracht zu werden, da sie in jedem Fall für die untersuchten Salzpaare gleich ist. *Rosenheim.*

Über empirische Beziehungen zwischen Schmelzpunkt und kritischer Temperatur, von F. W. CLARKE. (*Amer. Chem. Journ.* **18**, 618.)

Zwischen Schmelzpunkt und kritischer Temperatur besteht für eine Reihe von Elementen und Verbindungen eine eigentümliche Zahlenbeziehung, derart, dafs der Quotient: kritische Temperatur durch Schmelzpunkt, beide bezogen auf den absoluten Nullpunkt, eine konstante Zahl ist. Diese Konstante scheint für verschiedene Reihen von Körpern verschiedene Werte zu besitzen, so zeigen die Stickstoffverbindungen die Zahl 1.7, die vom Benzol sich ableitenden Körper 2.78, die Halogene 2.4 u. s. w. *E. Thiele.*

Über Destillationen mit der kontinuierlich wirkenden Quecksilberluftpumpe, von C. KRAFFT und W. A. DYES. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1895] **28**, 2583—2589.)

Werden mit der dynamischen Methode die normalen Siedepunkte oder abnorme Kochpunkte überhitzter Flüssigkeiten gemessen? Von GEORG W. A. KAHLBAUM. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1895] **28**, 1675—1681.)

Gegenüber den entgegenstehenden Angaben von C. G. SCHMIDT (*Zeitschr. phys. Chem.* **7**, 438) zeigt Verf. durch ausführliche neue Versuchsreihen die Exaktheit seiner Beobachtungs- und Interpolationsmethode. DÜHRING's Gesetz der korrespondierenden Siedepunkte erweist sich auf Grund der gefundenen Versuchszahlen als unhaltbar. *Rosenheim.*

Über die kritische Lösungstemperatur und ihre Anwendung zur allgemeinen Analyse, von L. CRISMER. (*Bull. Soc. Belg.* [1895] **30**, 97—125.)

Folgendes sind die Hauptresultate der eingehenden Untersuchung:

1. Die kritische Lösungstemperatur ist unabhängig von den verwendeten Substanzenmengen. 2. Die kritische Lösungstemperatur ist für jeden Körper konstant. 3. Die kritische Lösungstemperatur eines Gemisches ist annähernd gleich dem arithmetischen Mittel der Lösungstemperaturen der Bestandteile. 4. Bei Verdünnung des Lösungsmittels, z. B. von Alkohol mit Wasser, verändert sich die kritische Lösungstemperatur einer Lösung proportional der Verdünnung. 5. Die Oberflächenspannung der Flüssigkeit wird bei der kritischen Lösungstemperatur oft gleich Null, d. h. der Meniskus fällt in eine Ebene. Hierin hat man ein bequemes Mittel, die kritische Lösungstemperatur zu bestimmen. *Rosenheim.*

Über die Anwendung des mittels niedrig gespannter Wechselströme erhaltenen elektrischen Flammenbogens im Laboratorium, von M. S. WALKER. (*Amer. Chem. Journ.* **18**, 323.)

Verf. erörtert die Anwendung des elektrischen Flammenbogens für folgende Zwecke: 1. Einwirkung hoher Temperaturen auf schwer schmelzbare und nicht flüchtige Körper. 2. Reduktion von Metalloxyden. 3. Teilweiser Ersatz des Löthrohres für analytische Zwecke. 4. Synthese einiger Kohlenstoffverbindungen aus den Elementen. *E. Thiele.*

Die Beziehungen zwischen dem Atom und seiner elektrischen Ladung, von J. J. THOMSON. (*Phil. Mag.* [1895] **40**, 511—544.)

Elektrolytisches Verfahren zur Gewinnung, Trennung und Rektifikation der Metalle, von D. TOMMASI. (*Mon. Sc.* [4] **10**, 507.)

Elektrochemische Lösung und ihre Anwendung, von H. N. WARREN. (*Chem. News* 73, 37)

Eisen-Bor- oder Eisen-Kohlenstoffverbindungen können zur Bestimmung des Bor- resp. Kohlenstoffgehaltes in der Art gelöst werden, dafs man sie mit dem positiven Pol einer starken elektrischen Batterie, Platin mit dem negativen Pol verbindet, und beide in verdünnte Schwefelsäure bringt. Bei längerer Einwirkung des elektrischen Stromes löst sich das Eisen vollkommen, während Graphit resp. Bor zurückbleibt. Ähnlich kann man silicium-, phosphor- und schwefelhaltiges Eisen zersetzen, doch wird hier der gröfste Teil des Siliciums, Phosphors oder Schwefels in lösliche Form übergeführt. *E. Thiele.*

Über Gasbüretten mit automatischer Abmessung für leicht- und schwerlösliche Gase, von O. BLEIER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1895] 28 2453—2427.)

Ein selbstthätiger pneumatischer Rührer, von H. BREARLEY. (*Chem. News* 74, 63.)

Bei der Analyse von Eisenproben zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts wird das Metall mit der Lösung eines Kupfersalzes behandelt, nach Beendigung der Reaktion das ausgefällte Kupfer in Mineralsäure gelöst, und der zurückbleibende Kohlenstoff abfiltriert. Zur vollständigen Lösung des Eisens ist ein lange dauerndes kräftiges Bewegen der Lösung notwendig und Verf. erreicht dies, indem er einen kräftigen Luftstrom durch die Flüssigkeit passieren läfst. *E. Thiele.*

Heizvorrichtung für Trockenkästen, von J. THIELE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1895] 28, 2601—2602.

Beweglicher Laboratoriumsautoklav, von P. KESTNER. (*Mon. Sc.* [4] 10, 305.)

Über einen neuen Extraktionsapparat, von J. J. L. VAN A. RIJN. *Ber. deutsch. chem. Ges.* [1895] 28, 2387—2388.)

Eine Modifikation des LIEBIG'schen Kühlapparates, VON J. J. L. VAN RIJN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1895] 28, 2388.)

Über eine vereinfachte Wasserluftpumpe, von G. BERLEMONT. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 917.)

Apparat zum Filtrieren und Trocknen von an der Luft veränderten Körpern, von M. TASSILY. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 274.)

Der Apparat besteht aus zwei cylinder- oder trichterförmigen Glocken, deren Ränder abgeschliffen sind und genau aufeinander passen. Durch die Röhre des oberen Trichters wird die durch verschiedene Waschflaschen gereinigte Luft oder ein anderes indifferentes Gas eingeleitet. *E. Thiele.*

Druckrohr für Laboratoriumsversuche, von J. WALTER. (*Journ. f. prakt. Chem.* 53, 132.)

Argon und Helium.

Über die verschiedenen Spektren der Argons, von J. M. EDER und E. VALENTA. (*Wien. Monatsh.* 27, 50.)

Fortsetzung der vorläufigen Mitteilung (s. *Diese Zeitschr.* 3, 358.) Die Zahlenangaben betreffen das blaue Argonspektrum im äufsersten Ultraviolett. Aufser den beiden bisher beschriebenen Spektren konnten Verf. ein drittes Spektrum beobachten, das bei Anwendung sehr grofser Kondensatoren, mit einem grofsen Ruhmkorff und starken Strömen in der Primärspirale des Apparates unter einem Drucke von 15—20 mm entstand. Die Kapillarröhre erstrahlte in glänzend weifsem Licht. Im Spektrum zeigte sich der gröfste Teil der Linien stark verbreitert, und während eine Anzahl in völliger Koincidenz mit Linien des blauen und roten Spektrums blieb, waren ganze Gruppen von Linien gegen das rote Ende des Spektrums verschoben. Diese Verschiebung scheint mit dem in der Röhre herrschenden Druck, mit der Temperatur derselben, sowie der Art der elektrischen Entladung in Zusammenhang zu stehen. *E. Thiele.*

Untersuchung der Gase aus den Schwimmblasen der Fische und Physalien auf Argon, von TH. SCHLOESING jr. und J. RICHARD. (*Compt. rend.* 122, 615.)

Es konnte Argon nachgewiesen werden. *E. Thiele.*

Über Stickstoff und Argon im Grubengas von Rochebelle, von TH. SCHLOESING jr. (*Compt. rend.* 123, 302.)

Alle untersuchten Proben von Grubengas ergaben die Anwesenheit von Argon. Ob das Gas als ursprünglicher Bestandteil der Steinkohle angesehen werden mufs, oder ob es aus der Atmosphäre durch die Vermittelung des Wassers in die Steinkohle gekommen ist, bleibt unentschieden. *E. Thiele.*

Über Stickstoff und Argon im Grubengas, von TH. SCHLOESING jr. (*Compt. rend.* 123, 233.)

Verf. hat in allen untersuchten Proben von Grubengas Argon gefunden. Da die Steinkohlen, in denen diese Gase sich bilden, nur sehr geringe Spuren von Argon enthielten, ist es fraglich, woher das Argon rührt. *E. Thiele.*

Über eine Verbindung des Argons mit Wasser, von P. VILLARD. (*Compt. rend.* 123, 377.)

Unter einem Druck von 150 Atmosphären vereinigt sich Argon mit Wasser, das auf 0° abgekühlt ist, zu einem krystallinischen Körper, wahrscheinlich einem Hydrat. Die Dissoziationsspannung des Körpers ist sehr grofs, bei 0° 105 Atmosphären. Ähnliche Hydrate konnten bei höherem Druck mit Stickstoff und Sauerstoff erhalten werden. *E. Thiele.*

Einwirkung des Fluors auf Argon, von H. MOISSAN. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 8, 141.)

Versuche, durch Erhitzen des Argons mit metallischem Titan, Bor, Lithium, und Uran chemische Verbindungen zu erhalten, ergaben ein negatives Resultat. Ebensowenig verbindet sich Argon mit Fluor beim Erwärmen, oder unter der Wirkung der elektrischen Entladung. *E. Thiele.*

Argon, die PROUT'sche Hypothese und das periodische Gesetz, von E. A. HILL. (*Amer. Journ. Sc.* (*Silliman*) 1895 [3] **49**, 405—417.)

Theoretische Betrachtungen, die im Original einzusehen sind.

Rosenheim.

Helium und Argon. III. Negative Versuche, von W. RAMSAY und NORMAN COLLIE. (*Chem. News* **73**, 259.)

Verf. beschreiben die Versuche, welche sie ausgeführt haben, um zu chemischen Verbindungen der beiden neuen Elemente zu gelangen. Die vor einiger Zeit (s. *Diese Zeitschr.* **12**, 65 R.) erwähnte „mögliche Verbindung des Argons" mit Kohlenstoff, erwies sich als einfache Mischung des Argons mit Kohlendioxyd. Baryumcyanid und Tetrachlorkohlenstoff zeigten keine Einwirkung auf Argon bei der Temperatur des elektrischen Bogens. Eine Reihe der verschiedensten Oxyde und Elemente wurden in einer Heliumatmosphäre auf Rotglut erhitzt, doch konnte dabei in keinem Falle eine Verminderung des Gasvolumens nachgewiesen werden. *E. Thiele.*

Über die Gegenwart von Argon und Helium in einer natürlichen Stickstoffquelle, von CH. MOREU. (*Bull. Soc. Chim.* [3] **15**, 626.)

Über die in den Gasen der Bath-Quellen enthaltenen Mengen von Argon und Helium, von Lord RAYLEIGH. *Chem. News* **73**, 247.)

Die Stellung von Argon und Helium unter den Elementen, von W. RAMSAY. (Auszug aus einem Vortrag, gehalten im Oxford Junior Scitientific Club.) (*Chem. News* **73**, 283.)

Verf. bespricht die Gründe, die zu den Atomgewichten 4.28. und 39.88 für Helium und Argon führen. Diese Zahlen sind in keiner Weise in Einklang zu bringen mit der periodischen Anordnung der Elemente, da dem Argon danach fast genau das gleiche Atomgewicht, wie dem Calcium zukommt. Nicht unwahrscheinlich ist es, dafs beide Gase ein anomales Verhalten zeigen. So ergab sich auch für das Helium, dafs die Diffusionsgeschwindigkeiten bedeutend gröfser sind, als sie seiner Dichte nach sein sollten, dafs also das Helium nicht dem GRAHAM'schen Absorptionsgesetz gehorcht. *E. Thiele.*

Über die Homogenität des Argons und Heliums, von W. RAMSAY und J. NORMAN COLLIE. (*Compt. rend.* **123**, 214.)

Verf. haben Versuche gemacht, die beiden Gase durch Diffusion in verschiedene Gase zu zerlegen. Beim Argon zeigten die so erhaltenen zwei Gase keinen Unterschied im spezifischen Gewicht. Dagegen konnten beim Helium zwei Gase mit verschiedenem Atomgewicht (1.87 und 2.13) und verschiedenem Brechungsexponenten dargestellt worden. Merkwürdigerweise zeigten aber beide Gase genau das gleiche Spektrum, und Verf. glauben daher, dafs hier nicht verschiedene Gase, sondern verschieden schwere Moleküle desselben Gases getrennt worden sind. Sollte sich diese Hypothese auch für andere Gase nachweisen lassen, so würden wir damit zu ganz neuen Anschauungen über die Natur der Materie gelangen. *E. Thiele.*

Einige weitere Notizen über Argon und Helium, von E. A. HILL. (*Amer. Journ. Sc.* (*Sill.*) 1895 [3] **50**, 359—376.)

Enthält ebenfalls nur theoretische Annahmen, die in den Einzelheiten nicht zu referieren sind. *Rosenheim.*

Helium, ein Bestandteil gewisser Mineralien, von W. Ramsay, J. Norman Collie und M. Travers. (*Journ. Chem. Soc.* [1895] 67, 684—701.)

Gröfsere Mengen von Helium wurden durch Erhitzen gewonnen aus den Mineralien Clevëit, Uranpecherz, Bröggerit, Monazit, Samarskit, Yttrotantalit; kleinere Mengen fanden sich in Hjelmit, Fergusonit, Tantalit, Xenatim und Orangit. In manchen dieser Mineralien waren daneben noch Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe vorhanden, andere enthielten nur diese Gase. Ob die Gegenwart des Heliums durch die Anwesenheit der Oxyde des Urans, Thoriums oder Yttriums bedingt wird, ist bisher noch nicht entschieden. Jedenfalls absorbierten die Uranoxyde in Helium erhitzt nichts von dem Gase.

Spezifische Gewichtsbestimmungen verschiedener Gasproben hatten folgendes Ergebnis (0 = 16):

Gas aus Bröggerit durch Erhitzen	2.152
Gas aus Bröggerit durch Schmelzen mit $KHSO_4$	2.187
Gas aus Clevëit	2.205
Mittel	2.181

Sämtliche Proben gemischt und nochmals durch Magnesium, Kupferoxyd, Natronkalk und Phosphorpentoxyd gereinigt ergaben $D = 2.218$.

Die Bestimmung des Verhältnisses der spezifischen Wärme des Gases zu Luft durch die Bestimmung der Schallgeschwindigkeit nach Kundt ergab die Werte 1.632 und 1.652 und bewies damit die Einatomigkeit des Gases und das Atomgewicht 4.26

Verbindungen des Heliums konnten auf keine Weise dargestellt werden. Ein Volumen Wasser löst bei 18.2° nur 0.0073 Volumen des Gases, in Benzol oder Alkohol ist es ganz unlöslich. Die Untersuchung des Spektrums durch Crookes konnte noch nicht sicher feststellen, ob die Doppellinie des Gases mit der D_3-Linie der Chromosphäre zusammenfällt. Dagegen fallen mindestens zwei Linien im Heliumspektrum mit solchen im Argonspektrum zusammen, doch ist in beiden Fällen die Intensität eine sehr verschiedene.

Diese Beobachtungen genügen noch nicht, wie die Verf. am Schlusse ausführen, um die Frage nach der Einatomigkeit, der chemischen Zusammensetzung und der ev. Stellung im periodischen System des Heliums und Argons endgiltig zu lösen. Mehrfache Widersprüche sind noch zu entwirren und vor allem sind noch Versuche darüber beabsichtigt, ob Argon und Helium einheitliche oder zusammengesetzte Körper sind. *Rosenheim.*

Über das Helium und seinen Platz in dem natürlichen System der Elemente, von H. Wilde. (*Phil. Mag.* [1895] 40, 466—471.)

Verf. untersucht das Spektrum des aus uranhaltigem Zirkoneisensand aus Brasilien gewonnenen Heliums, findet ebenso wie Runge und Paschen und andere die D_3-Linie doppelt und schliefst hieran theoretische Spekulationen über die elementare Natur des Heliums und über seine Stellung im System der Elemente, besonders in einer von ihm vor kurzem aufgestellten Reihe, die in etwas phantastischer Weise die Elemente als Kondensationen der Wasserstoffeinheit hinstellen will. (*Proc. Manchester Lit. and Phil. Soc.* [4] 9, 67—85.)

Rosenheim.

Über die Wellenlänge der D_3-Linie des Heliums, von A. DE FOREST PALMER. (*Amer. Journ. Sc.* (*Sill.*) 1895 [3] **50**, 357—358.)

Die Wellenlänge der D_3-Linie wurde 5875.939 ± 0.006 gefunden.

Rosenheim.

— — —

Wasserstoff.

Bemerkungen über die Verflüssigung von Wassertoff und den Gebrauch von Vakuumapparaten, von H. KAMERLINGH ONNES. (*Chem. News* **73**, 219.)

Bestimmung der kritischen Temperatur und des Siedepunktes des Wasserstoffes, von K. OLZEWSKI. (*Phil. Mag.* [1895] **40**, 202—210.)

Die Bestimmungen der kritischen und der Siedetemperatur nach der Ausdehnungsmethode mit Hilfe eines Platinwiderstandsthermometers ergaben kritische Temperatur —234.5°, Siedetemperatur —243.5°. *Rosenheim.*

Ist der Wasserstoff an die Spitze der ersten oder siebenten Gruppe des periodischen Systems zu stellen? Von ORME MASSON. (*Chem. News* **73**, 283.)

Die Gründe, die den Verf. bestimmen, den Wasserstoff als erstes Glied der siebenten Gruppe zu betrachten, sind folgende: 1. Die charakteristische Wertigkeit des Wasserstoffs ist, wie bei den Halogenen, von denen nur Chlor, Brom und Jod, nicht Fluor höherwertige Sauerstoffverbindungen bilden. 2. Das Wasserstoffmolekül enthält zwei Atome, ebenso wie die Halogene, während die Alkalimetalle aller Wahrscheinlichkeit nach in gasförmigem Zustande einatomig sind. 3. Seiner gasförmigen Natur nach und wegen des niedrigen Siedepunkts gruppiert sich der Wasserstoff viel besser an die Spitze der siebenten Gruppe als an die Spitze der Alkalimetalle. 4. Die bisherige Anschauung, dafs der Wasserstoff metallischen Charakter hat (Palladiumwasserstoff!) läfst sich nach den Versuchen von OLZEWSKI über den flüssigen Wasserstoff nicht aufrecht erhalten. Die kürzlich von ZUNTZ entdeckte Verbrennung des Lithiums in Wasserstoff bringt denselben gleichfalls dem Stickstoff und den Halogenen viel näher. 5. In den Säuren und Salzen zeigt der Wasserstoff allerdings einen metallischen Charakter, insofern das Metall gegen Wasserstoff ausgetauscht werden kann. Andererseits läfst sich aber bei organischen Körpern allgemein Wasserstoff durch Halogen ersetzen. 6. Die Differenzen der Atomgewichte von Wasserstoff und Fluor, 18, entspricht den Regeln des periodischen Systems — die Differenz der Atomgewichte der ersten beiden Horizontalreihen schwankt zwischen 15 und 20 — viel besser, als die Differenz 6 zwischen Wasserstoff und Lithium. *E. Thiele.*

Einwirkung des Wasserstoffs auf eine Lösung von Silbernitrat. — Reinigung des Wasserstoffs, von J. B. SENDERENS. (*Bull. Soc. Chim.* [3] **15**, 991.)

Eine Lösung von Silbernitrat wird schon in der Kälte, wenn auch in geringem Mafse, und sehr langsam reduziert. Schneller geht die Reduktion

beim Kochen der Lösung vor sich. — Der Wasserstoff wurde in Wasserflaschen mit Permanganatlösung und Ätzkali gereinigt, und passierte, um etwa aus diesen Lösungen mitgerissene Teilchen zurückzuhalten, eine Lösung von Silbernitrat, dann ein mit Glaswolle gefülltes U-Rohr und schliefslich zum Glühen erhitzte Kupferspiralen. *E. Thiele.*

Über einige Bedingungen, von denen die Vereinigung gasförmiger Körper abhängt. — Vereinigung des Sauerstoffs und Wasserstoffs bei niedriger Temperatur, von A. GAUTIER und H. HÉLIER. (*Compt. rend.* **123**, 566.)

Verf. erhitzten ein Gemisch von zwei Volumen Wasserstoff und einem Volumen Sauerstoff in einer besonders konstruierten Porzellanröhre und bestimmten die Mengen des gebildeten Wassers. Schon bei 180° ist die Bildung von Wasser nachweisbar. Von 200° ab lassen sich die Mengen bestimmen. Erst bei 840° trat Explosion ein. Die Versuche werden fortgesetzt.

E. Thiele.

Über die andauernde Einwirkung schwacher Erhitzung auf Knallgas, von VICTOR MEYER und W. RAMM. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1895] **28**, 2804—2807.)

VICTOR MEYER und seine Mitarbeiter haben schon früher nachgewiesen (*Lieb. Ann.* **264**, 85, **269**, 49), dafs beim Erhitzen von Knallgas auf 500° reichliche Wasserbildung eintritt; dafs dieselbe bei 450° sehr langsam verläuft und bei 350° kaum noch nachzuweisen ist. Neue Versuche zum Nachweis dafür, ob bei langdauernder Einwirkung bei niederen Temperaturen doch noch eine Reaktion eintritt ergaben, dafs bei 65tägiger Erhitzung auf 300° bei drei Versuchen 9.5, 0.4, 1.3 % Wasser gebildet waren. Die ungleichen Ergebnisse, die auf eine katalytische Einwirkung der Gefäfswände zurückzuführen sind, beweisen immerhin die Abhängigkeit der Reaktion von der Zeitdauer. Bei 100° konnte selbst nach 218tägigem Erhitzen noch keine Reaktion nachgewiesen werden. *Rosenheim.*

Die Zusammensetzung des Wassers. Eine kurze Bibliographie, von T. C. WARRINGTON. (*Chem. News* **73**, 137, 145, 156, 170, 184.)

Eine sehr genaue Zusammenstellung aller Veröffentlichungen, welche in irgend einer Weise zur Bestimmung des Verhältnisses H : O Beziehung haben. Der Inhalt der einzelnen Abhandlungen ist ganz kurz angedeutet.

E. Thiele.

Über das Wasserstoffsuperoxyd, von J. W. BRÜHL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1895] **28**, 2847—2866.)

In einer längeren historischen und theoretischen Einleitung tritt Verf. gegen die allgemein übliche Auffassungsweise des Wasserstoffsuperoxydes, als einer Verbindung von zwei Hydroxylgruppen H-O-H-O, für die Annahme M. TRAUBE's, dafs eine Verbindung molekularen Sauerstoffes mit Wassertoffatomen H . O = O · H vorliege, ein, indem er nachweist, dafs erstere Konstitutionsformel keine der Reaktionen, wie z. B. die Bildungsweise, den Zerfall, die Reduktionswirkung erkläre, während letztere mit dem Auftreten molekularen Sauerstoffes bei allen Reaktionen des Körpers und den von SPRING (*Diese Zeitschr.* **10**, 161—177) untersuchten physikalischen Eigenschaften im besten Einklange stehe.

In seinen eigenen Versuchen verwendet Verf. nach den Angaben von WOLFENSTEIN gereinigte und konzentrierte Präparate. Eine Reihe von Siedepunktsbestimmungen ergaben für möglichst wasserfreies Wasserstoffsuperoxyd bei 26 mm Druck 69.2°. Die Haltbarkeit dieses Präparates ist bei niederer Temperatur, Ausschlufs der direkten Sonnenstrahlen und nicht zu grofser Flüssigkeitsoberfläche eine viel gröfsere als die des undestillierten. Es werden weiterhin zahlreiche Einzelbeobachtungen über die Oberflächenwirkungen gemacht und die Unlöslichkeit in Petroläther, die leichte Löslichkeit in Äther festgestellt. Die Dichte des wasserfreien Präparates wurde $D_4 = 1.4584$ gefunden. Aus der ätherischen Lösung wurde ein öliger Rückstand von ungeheurer Explosivität erhalten, vielleicht ein höheres Superoxyd. Die spektrometrische Untersuchung ergiebt die Werte:

$$\mathfrak{M}_a = 5.791 \quad \mathfrak{M}_{Na} = 5.817 \quad \mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_a = 0.136.$$

Auch diese Konstanten sprechen gegen die Hydroxylformel, die niedrigere Werte ergeben müfste, und für eine mehrfache Bindung der Sauerstoffatome im Wasserstoffsuperoxyd sowohl wie im molekularen Sauerstoff. Verf. stellt demgemäfs für das Wasserstoffsuperoxyd die Konstitutionsformel $H{-}O \equiv O{-}H$ mit vierwertigem Sauerstoff auf und vermutet für das Ozon eine ähnliche Konstitution $\overset{O}{\diagup\diagdown}$ $O \equiv O$ oder $\overset{O}{/\!/\ \backslash\!\backslash}$ $O = O$. Für das Kohlenoxyd würde sich hieraus mit vierwertigem Sauerstoff die Formel $C \equiv O$ ableiten, die mit der Molekularrefraktion im Einklange stände. Diese Annahme involvierte zwar die Zulassung ungesättigten Sauerstoffes zum mindesten in allen anderen organischen Verbindungen, die eine ungerade Anzahl Sauerstoffatome enthalten, doch ist dies im Hinblick auf zweiwertigen Schwefel, dreiwertigen Stickstoff und Phosphor nichts ungewöhnliches. *Rosenheim.*

Über die Konstitution des Wassers und die Ursache seiner Dissoziationskraft, von J. W. BRÜHL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1895] **28**, 2866—2868.)

Im Anschlufs an die in der obigen Formel für das Wasserstoffsuperoxyd aufgestellte Konstitution folgert Verf., dafs die Konstitution des Wassers durch die Formel $H{-}\overset{|}{\underset{|}{O}}{-}H$ mit vierwertigem ausgesättigtem Sauerstoffe zum Ausdruck gebracht werden mufs. „In der That zeigt von allen bekannten Stoffen kein einziger die Kriterien des Ungesättigtseins in so ausgesprochenem Mafse, als gerade das Wasser.“

Für die Gegenwart ungesättigter Valenzen spricht die Hygroskopizität, die Hydrate, die Krystallwasserbindungen und vor allem die lösenden und dissoziierenden Eigenschaften des Wassers. Von organischen Lösungsmitteln haben auch gerade nur die sauerstoffhaltigen dissoziierende Eigenschaften und zwar wächst der Dissoziationsgrad mit dem Sauerstoffgehalte, so dafs wohl auch in ihnen vierwertiger ungesättigter Sauerstoff anzunehmen ist. Demnach sollte das Wasserstoffsuperoxyd stärker dissoziierend wirken als Wasser. Dem experimentellen Nachweis dieser Annahme stand bisher die Zersetzlichkeit des Fremdkörper enthaltenden Wasserstoffsuperoxydes im Wege; vielleicht wird die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante Aufschlüsse bringen. *Rosenheim.*

Gruppe I. Alkalien- und Kupfergruppe.

Über das Dissoziationsspektrum geschmolzener Salze. — Alkalimetalle: Natrium, Kalium, Lithium, von A. DE GRAMONT. (*Compt. rend.* 122, 1412.)

Zur Untersuchung des durch Einwirkung des stark kondensierten elektrischen Funkens auf geschmolzene Metallsalze entstehenden Spektrums lassen sich am besten die Alkalisalze verwenden, da die Spektren derselben die verhältnismäſsig einfachsten sind. Es ergab sich nun, daſs die in dieser Weise erhaltenen Spektren der Alkalimetalle mit den bisher ausgeführten Spektralbeobachtungen nicht genau übereinstimmten. Im allgemeinen erscheinen die Spektren einfacher. Manche Linien werden unscharf, andere werden ganz verschwinden. Für die Beobachtungen am geeignetsten sind die Karbonate, da nach diesem Verfahren bisher keine dem Kohlenstoff angehörenden Linien im Spektrum beobachtet werden konnten. Verf. hat die Linien für Natrium, Kalium und Lithium bestimmt, und es ergaben sich eine Reihe von Abweichungen gegenüber anderen Beobachtungen. Leider sind keine Daten von anderen Autoren angeführt, so daſs ein direkter Vergleich nicht möglich ist.

E. Thiele.

Über die Darstellung von metallischem Lithium und dessen Verwendung zur Absorption des Stickstoffes, von H. N. WARREN. (*Chem. News* 74, 6.)

Lithium läſst sich leicht in groſsen Mengen darstellen durch Einwirkung von Magnesium auf stark erhitztes Lithiumoxyd. Bei Anwendung von Lithiumkarbonat bilden sich auch gewisse Mengen von Lithiumkarbid.

Zur Absorption des Stickstoffs stellt man das Metall am besten in folgender Weise dar. Gebrannter Kalk oder Ätzbaryt werden mit einer konzentrierten Lösung von Lithiumhydroxyd gesättigt und erhitzt. Das erkaltete Gemisch wird mit Magnesiumpulver gemengt und im Wasserstoffstrom reduziert. Die so erhaltene Masse enthält neben Lithium noch geringe Mengen von Baryum und Calcium, welche die Absorption des Stickstoffs lebhaft unterstützen, und läſst sich sehr gut bei der Darstellung von Argon verwenden. *E. Thiele.*

Über Lithiumkarbid, von HENRI MOISSAN. (*Compt. rend.* 122, 362.)

Die Darstellung des Lithiumkarbids gelingt etwas schwieriger als die der übrigen Karbide, da das Lithiumkarbid bei höherer Temperatur flüchtig und zersetzbar erscheint. Es muſs daher bei einem bestimmten Punkte der Reaktion, wenn sich aus der geschmolzenen Masse reichlich metallische Dämpfe entwickeln, mit Erhitzen aufgehört werden. Das Lithiumkarbid bildet eine durchscheinende krystallinische Masse, die unter dem Mikroskop kleine glänzende Krystalle zeigt. Spezifisches Gewicht 1.65. In seinen chemischen Eigenschaften gleicht es den anderen Karbiden, doch gehen alle Reaktionen schon bei verhältnismäſsig niedriger Temperatur vor sich. So verbrennt es in Fluor schon in der Kälte. An feuchter Luft zersetzt es sich sehr leicht. Mit Wasser tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhafte Umsetzung ein und es entsteht dabei reines Acetylen. 1 kg Lithiumkarbid liefert dabei 587 Liter Acetylen. In dieser Reaktion gleicht es vollkommen dem Calcium-, Baryum- und Strontiumkarbid. — Die Analyse ergab die Formel LiC_2. *E. Thiele.*

Darstellung des Chlors und der Soda auf elektrolytischem Wege, von M. Merle. (*Mon. Sc.* [4] **40**, 321.)

Ausführliche Beschreibung der verschiedenen Methoden und der Apparate, welche bei der elektrolytischen Darstellung des Chlors und der Soda in Betracht kommen, speziell in technischer Beziehung. Im Auszuge läfst sich die Abhandlung nicht wiedergeben. *E. Thiele.*

Die synthetischen Methoden der Cyankaliumfabrikation, von N. Caro. (*Chem. Ind.* [1895] 18, 244—246, 287—293.)

Über die von den alten Ägyptern ausgebeuteten Kupferminen des Sinaigebirges, von Berthelot. (*Compt. rend.* **123**, 365.)

Über eine Reaktion der Cuproverbindungen, welche zum Nachweis von salpetriger Säure dienen kann, von Paul Sabatier. (*Compt. rend.* **122**, 1417.)

Löst man eine kleine Menge von Natriumnitrit in konzentrierter Schwefelsäure, und setzt eine Spur einer Cuproverbindung, Kupferoxydul etc. hinzu, so entsteht eine intensive purpurviolette Färbung, die langsam beim Stehen, sofort durch Zusatz von Wasser verschwindet. Die Färbung beruht auf der Bildung des Kupfersalzes der Nitrosodisulfonsäure, über deren Darstellung Verf. später berichten wird (s. die Ref. weiter unten). *E. Thiele.*

Über die Reduktion des Cuprisulfides, von Delia Stickney. (*Amer. Chem. Journ.* 18, 502.)

Verf. zeigt, dafs sich Cuprisulfid leicht in der Flamme des Bunsenbrenners reduzieren läfst, und empfiehlt diesen Versuch für Vorlesungszwecke.

E. Thiele.

Über die Existenz des Kupfersulfides Cu_4S_3, von John B. Coppock. (*Chem. News* **73**, 262.)

Verf. weist nach, dafs bei Fällung einer neutralen, überschüssigen Kupfersulfatlösung mit Schwefelwasserstoff, entgegen den Angaben von Menschutkin, das Sulfid CuS entsteht. Das durch Einleiten von überschüssigem Schwefelwasserstoff in eine Kupfersulfatlösung gefällte Sulfid enthält immer freien Schwefel. Verfasser ist mit der weiteren Untersuchung beschäftigt, ob sich die Existenz eines Sulfides Cu_4S_3 in der That beweisen läfst. *E. Thiele.*

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cuprisalzlösungen, von Bohuslow Brauner. (*Chem. News* **74**, 99.)

Anknüpfend an die Abhandlung von Coppock (s. das vorst. Ref.) bespricht Verf. einige vor längerer Zeit ausgeführte und bisher nicht veröffentlichte Versuche, die ein gleiches Ziel verfolgten, aber kein positives Resultat ergaben.

E. Thiele.

Die Elektrometallurgie in ihrer speziellen Anwendung auf die Silberraffination und nebenbei auf andere Metalle, von G. Faunce. (*Journ. Franklin Institut* [1895] **140**, 287—308.)

Über den Erstarrungspunkt von Gold und Silber von C. F. Heycock und F. H. Neville. (*Journ. Chem. Soc.* [1895] **67**, 1024—1029.)

Verf. widerlegen verschiedene Einwände Le Chatelier's gegen die Bestimmung des Erstarrungspunktes von Gold und Silber durch den Platinwider-

standsthermometer von CALLENDAU (*Diese Zeitschr.* 8, 399, Ref.) und erhalten wiederum den Erstarrungspunkt des Goldes bei 1061.7°, den des Silbers bei 960.5°. Zahlreiche Versuche über den Schmelzpunkt des Silbers in Luft, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlensäurestrom ergeben, daſs die höchsten und zuverlässigsten Werte im Wasserstoff- und im Stickstoffstrom erhalten werden, da diese Gase den im Silber eingeschlossenen Sauerstoff entfernen, während im Sauerstoffstrom eine Erniedrigung von 10—17° beobachtet wurde. *Rosenheim.*

Notiz über das Schmelzen von Goldlegierungen, von TH. K. ROSE. (*Journ. Chem. Soc.* [1895] **67**, 552—556.)

Während geschmolzene Legierungen von Gold-Silber oder Gold-Kupfer homogen erstarren, bleibt bei Anwesenheit von kleinen Mengen Wismuth oder Blei eine gold- und silberreiche Legierung am längsten flüssig, während eine an den Edelmetallen ärmere Kruste krystallinisch erstarrt. *Rosenheim.*

Die Dissoziation des Goldchlorides, von TH. K. ROSE. (*Journ. Chem. Soc.* [1895] **67**, 881—904.)

Sehr eingehende Versuche des Verf. zeigen, daſs beim Erhitzen von Goldtrichlorid im geschlossenen Raum der entstehende Druck infolge der Verflüchtigung von Trichlorid den Dissoziationsdruck $AuCl_3 = AuCl + Cl_2$ übersteigt. Bei Atmosphärendruck verflüchtigt sich Goldtrichlorid in einem Chlorstrom schon bei gewöhnlicher Temperatur. Diese Verflüchtigung wächst bei 300°, nimmt dann bis 800—900° wieder ab und steigt bis 1100°. Diese Beobachtungen widersprechen den Angaben von G. KRÜSS über die Zersetzbarkeit des Goldchlorides. *Rosenheim.*

Einige physikalische Eigenschaften der Goldchloride, von TH. K. ROSE. (*Journ. Chem. Soc.* [1895] **67**, 905—906.)

$AuCl_3$ schmilzt in freiem Chlor unter zwei Atmosphären Druck bei 288. Spezifische Gewichte: AuCl = 7.4, $AuCl_3$ geschmolzen = 4.3, $AuCl_3$ sublimiert = 3.9. Das Krystallsystem des sublimierten Trichlorides konnte nicht bestimmt werden. *Rosenheim.*

Beiträge zur Chemie des Cyankaliumprozesses beim Lösen des Goldes, von G. A. GOYDES. (*Chem. News* 73, 272.)

Verf. weist auf die Verzögerung der Lösung des Goldes durch Cyankalium bei Gegenwart löslicher Sulfide hin. Es wird ferner der schädliche Einfluſs des Eisens in den angewandten Zinkgefäſsen und die „selektive Wirkung" der Cyanidlösung, d. h. das Verhältnis des gelösten Goldes einerseits zur Konzentration der Cyanidlösung, andererseits zur Menge der anderen durch die Cyanidlösung beeinfluſsten Metalle besprochen. *E. Thiele.*

Weitere Notizen über Golderze aus Kalifornien, von H. W. TURNER. (*Amer. Journ. Sc.* (*Silliman*) 1895 [3] **49**, 374—380.)

Gruppe II. Alkalische Erden und Zinkgruppe.

Über ein basisches Magnesiumnitrat, von GASTON DIDIER. (*Compt. rend.* **122**, 985.)

Durch Kochen von Magnesiumoxyd mit einer Lösung von neutralem Magnesiumnitrat erhielt Verf. die Verbindung $3MgO N_2O_5 5H_2O$ in feinen Nädelchen, die durch Wasser leicht zersetzt werden. *E. Thiele.*

Über das Magnesiumkobaltit, von E. DUFAU. (*Compt. rend.* **123**, 239.)

Durch Einwirkung des elektrischen Bogens auf ein Gemisch von Kobaltsesquioxyd und Magnesium erhielt Verf. einen krystallinischen dunkelroten Körper, dem nach der Analyse die Formel CoO_2Mg zukommt. Einen ähnlichen Körper CoO_2BaO hat früher ROUSSEAU (*Compt. rend.* **109**, 64) beschrieben.

E. Thiele.

Über Calciumsilicid, von G. DE CHALMONT. (*Amer. Chem. Journ.* 18, 319.)

Beim Erhitzen von Kieselsäurekalk und etwas Kohle im elektrischen Ofen erhielt Verf. ein krystallinisches Calciumsilicid, welches immer noch mit ziemlich beträchtlichen Mengen von Calciumkarbid vermischt war. *E. Thiele.*

Über ein krystallisiertes Baryumtetrachromit, von E. DUFAU. (*Compt. rend.* **122**, 1125.)

Durch Erhitzen einer Mischung von Chromoxyd mit wasserfreiem Baryt im elektrischen Ofen erhielt Verf. die Verbindung $4Cr_2O_3BaO$ in schwarzen, glänzenden Krystallen. Sie sind äufserst hart und ritzen Quarz und Glas. Der Körper ist ziemlich beständig. Halogene zersetzen ihn langsam bei Rotglut. Beim Erhitzen in Sauerstoff tritt lebhafte Reaktion ein unter Bildung von Baryumchromat, langsamer verläuft die Reaktion beim Erhitzen an der Luft Alle Oxydationsmittel wirken beim Erhitzen leicht ein. *E. Thiele.*

Neubestimmung des Atomgewichtes des Zinks, von TH. W. RICHARDS und E. F. ROGERS. (*Chem. News* **73**, 226, 238, 250. S. *Diese Zeitschr.* **10**, 1.)

Über die Oxyjodide des Zinks, von M. TASSILLY. (*Bull. Soc. Chim.* [3] **15**, 345, s. *Diese Zeitschr.* **13**, 365 Ref.)

Über die Struktur und Konstitution der Legierungen von Zink und Kupfer, von GEORGES CHARPY. (*Compt. rend.* **122**, 670.)

Die mikroskopische Untersuchung ergab, dafs die Struktur der Legierungen bei einem Gehalt von 34.5 % und 67.3 % Zink sichtbare Änderungen erleidet. Es entsprechen diese Zahlen den Verbindungen Cu_2Zn und $CuZn_2$, von denen die letztere schon von LE CHATELIER isoliert worden ist. Danach sind Legierungen, die weniger als 34.5 % Zink enthalten als isomorphe Mischungen von Kupfer und der Verbindung Cu_2Zn zu betrachten, die Legierungen bis zu 67.3 % Cu sind Mischungen der Verbindungen Cu_2Zn und $CuZn_2$ und Legierungen mit über 67.3 % Cu enthalten Zink neben der Verbindung $CuZn_2$. *E. Thiele.*

Über Quecksilbersalze von Aniliden, von H. L. WHEELER und B. W. MC. FARLAND. (*Amer. Chem. Journ.* 18, 540.)

Quecksilberperchlorate, von M. CHIKASHIGÉ. (*Journ. Chem. Soc.* [1895] 67, 1013—1017.)

Aus Überchlorsäure und Quecksilberoxyd wird das Salz $Hg(ClO_4)_2 + 6H_2O$ in rechtwinkligen sehr hygroskopischen Prismen erhalten. Durch Wasser und Alkohol wird es unter Bildung eines basischen Salzes zersetzt. Durch Erhitzen auf 150° erhält man ein amorphes basisches Salz $Hg_3O_2(ClO_4)_2$. Durch Schütteln einer Lösung des Merkurisalzes mit Quecksilber erhält man ein in dünnen Nadeln krystallisierendes Oxydulsalz $HgClO_4 + 2H_2O$. *Rosenheim.*

Gruppe III. Bor und Analoga.

Bestimmung der spezifischen Wärme des Bors, von H. MOISSAN und H. GAUTIER. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 7, 573.)

Die Bestimmungen der spezifischen Wärme des Bors, welche von WEBER ausgeführt wurden, ergaben, dafs das Bor nur eine scheinbare Ausnahme vom DULONG-PETIT'schen Gesetz bildete. Die bis zu einer Temperatur von 233° fortgesetzten Versuche zeigten, dafs die spezifische Wärme des Bors mit der Temperatur zunahm. Bei 1000° wird dieselbe einer Atomwärme von 5.5 entsprechen, einer Zahl, die der geforderten 6.4 schon ziemlich nahe kommt. Aber diese Veruche waren mit krystallisiertem Bor ausgeführt, also mit einem noch stark verunreinigten Produkt. Verf. haben nun die Versuche mit dem von MOISSAN (s. *Diese Zeitschr.* 13, 366 Ref.) dargestellten reinen amorphen Bor wiederholt. Die Bestimmungen wurden bei Temperaturen von 100—233° ausgeführt und ergaben, dafs die spezifischen Wärmen proportional der Temperatur zunehmen und bei ca. 400° eine der Atomwärme 6.4 entsprechende Zahl annehmen würde. — Es liegt also die nach dem DULONG-PETIT'schen Gesetz erforderliche spezifische Wärme bei bedeutend niedrigerer Temperatur, als wie nach den WEBER'schen Versuchen anzunehmen war. *E. Thiele.*

Über die technische Darstellung von Bor und die elektro-katalytische Wirkung desselben, von H. N. WARREN. (*Chem. News* 74, 64.)

Das Bor wird gewonnen durch Einwirkung von metallischem Natrium auf eine geschmolzene Mischung von Bortrioxyd mit Magnesium-Natriumchlorid. Die erkaltete Masse wird mit Salzsäure behandelt und das zurückbleibende Bor in bestimmter Weise getrocknet. Es besitzt dann eine ähnliche katalytische Oberflächenwirkung wie Platinschwarz. Eine mit derartigem Bor präparierte Kohle bildet einen sehr wirksamen positiven Pol für ein galvanisches Element.
E. Thiele.

Uber Borbronze, von H. N. WARREN. (*Chem. News* 73, 263.)

Die mit borhaltigem Aluminium dargestellte Boraluminiumbronze hat vor der nur aus Aluminium und Kupfer bestehenden Legierung verschiedene Vorzüge. Sie ist fester nnd dauerhafter und schmilzt leichter. Das Bor scheint sich also in dieser Beziehung ganz anders zu verhalten als das Silicium, welches selbst in sehr geringem Prozentsatz die Aluminiumbronze völlig untauglich macht. *E. Thiele.*

Über die Darstellung der Aluminiumlegierungen auf chemischem Wege, von CHARL. COMBES. (*Compt. rend.* 122, 1482.)

Nach der Methode von MOISSAN werden die Metalloxyde mit Aluminiumpulver gemischt und in geschmolzenes Aluminium eingetragen. Die Hitze, welche dabei durch Verbrennung des Aluminiumpulvers erzeugt wird, bedingt dann die Reduktion. Verf. fand, daſs sich die zugleich entstehende Thonerde nicht gut von der Legierung trennt. Er findet es vorteilhafter, Metallsulfide oder Chloride zu benutzen, bei denen die Reduktion in gleicher Weise und viel quantitativer vor sich geht. Verf. stellte so Legierungen von Aluminium mit Nickel, Mangan und Chrom dar. *E. Thiele.*

Aluminiumlote, von J. RICHARDS. (*Journ. Frankl. Inst.* [1895] 140, 351—355.)

Ein allen Ansprüchen genügendes Aluminiumlot erhielt Verf. aus 1 Teil Aluminium, 1 Teil 10%igem Phosphorzinn, 8 Teilen Zink, 29 Teilen Zinn. Die Zinn-Zinklegierung dieses Lotes entspricht annähernd der Formel Sn_4Zn_3. *Rosenheim.*

Die Reduktion der Thonerde vom thermochemischen Standpunkte aus, von J. W. RICHARDS. (*Journ. Franklin Inst.* [1895] 139, 295—304, vergl. *Diese Zeitschr.* 9, 444, Ref.)

Über die Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Aluminium, von PERCY A. E. RICHARDS. (*Chem. News* 74, 30.)

Quecksilbersalze wirken auf Aluminium unter Bildung von Aluminiumamalgam ein. Dieses zersetzt sich mit Wasser unter Abscheidung von Thonerde. *E. Thiele.*

Über Aluminium-Alkoholate, von H. W. HILLYER. (*Amer. Chem. Journ.* 18, 621.)

Über die Leitfähigkeit von Yttriumsulfat, von HARRY C. JONES und CHARLES R. ALLEN. (*Amer. Chem. Journ.* 18, 331.)

Studium über Lanthankarbid, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* 123, 148.)

Das in der bekannten Weise (100 Teile Lanthanoxyd und 80 Teile Zuckerkohle werden 12 Minuten mit 350 Ampère und 50 Volt. erhitzt) dargestellte Karbid hat die Zusammensetzung C_2La. Es ist eine krystallinische Masse von etwas hellerer Farbe als das Cerkarbid. Unter dem Mikroskop erkennt man gelbgefärbte durchscheinende Blättchen. Das spezifische Gewicht ist 5.02. Die chemischen Eigenschaften sind denen der anderen Karbide, speziell des Cerkarbids ähnlich. Die Zersetzung mit Wasser geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich und liefert neben Spuren fester und flüssiger Kohlenwasserstoffe: Acetylen 70%, Äthylen 1—2%, Methan 28%.

E. Thiele.

Gruppe IV. Kohlenstoff und Analoga.

Über die Fähigkeit der Steinkohlen beim Erhitzen zusammenzusintern, von LOUIS CAMPREDON. (*Compt. rend.* 121, 820.)

Verf. findet keine Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der Steinkohlen und ihrer Fähigkeit, beim Erhitzen zusammenzusintern. *E. Thiele.*

Über japanische Kohle, von FRANK BROWNE. (*Chem. News* 74, 76.)

Über Kohlenstaub, von W. GALLOWAY. (*Chem. News* 74, 51.)

Prioritätsansprüche bezüglich der Versuche über die Entzündung von Kohlenstaub. *E. Thiele.*

Die elektrischen Öfen und ihre Anwendung zur Überführung der Kohle in Graphit, von M. CH. STREET. (*Mon. Sc.* (4) 9, 623.)

Die ausführliche Abhandlung bietet eine vorzügliche Übersicht über die verschiedenen Konstruktionen der elektrischen Öfen. Die Einzelheiten lassen sich umsoweniger im Auszuge wiedergeben, da die Beschreibung in der Originalabhandlung durch eine Reihe guter Abbildungen unterstützt wird.

E. Thiele.

Untersuchungen über die verschiedenen Varietäten des Kohlenstoffes. I. Abhandlung: **Studien über den amorphen Kohlenstoff.** (*Ann. Chim. Phys.* (7) 8, 289.) II. Abhandlung: **Studien über den Graphit.** (*Ann. Chim. Phys.* (7) 8, 306.) III. Abhandlung: **Darstellung der Diamanten.** (*Ann. Chim. Phys.* (7) 8, 466), von HENRI MOISSAN.

Die Ergebnisse der im einzelnen schon in den *Compt. rend.* und den *Bull. Soc. Chim.* mitgeteilten (und nach diesen Veröffentlichungen referierten) Untersuchungen sind in drei umfangreichen Abhandlungen zusammengestellt. Es seien hier kurz die Résumés der Arbeiten wiedergegeben.

Als verschiedene Varietäten des amorphen Kohlenstoffes wurden untersucht, die als Ruß bei unvollständiger Verbrennung abgeschiedene und die durch unvollständige Verbrennung des Acetylens erhaltene Kohle. Die Einwirkungsprodukte der konzentrierten Schwefelsäure auf Stärke erwiesen sich als sehr kohlenstoffreiche organische Verbindungen. Ferner wurde die durch Zersetzung von Jodkohlenstoff erhaltene Kohle untersucht. Eine weitere amorphe Varietät des Kohlenstoffs zeigte sich bei Zersetzung der Kohlensäure durch Bor in der Rotglut. Der bei gewöhnlichem Druck und Temperatur abgeschiedene Kohlenstoff bildet ein dunkelbraunes, leichtes, weiches Pulver, das leicht durch Salpetersäure oder Chromsäure zu oxydieren ist. Alle amorphen Kohlenstoffvarietäten sind durch die Elemente, aus deren Verbindungen sie erhalten wurden, verunreinigt. Man kann dieselben vollkommen nur entfernen durch Erhitzen des Kohlenstoffs, wobei derselbe polymerisiert wird. Das spezifische Gewicht aller dieser amorphen Kohlenstoffmodifikationen ist immer geringer als 2.

Auch der Graphit existiert in verschiedenen Varietäten. Nach ihrer Eigenschaft, sich nach Befeuchten mit Salpetersäure beim Erhitzen aufzublähen, lassen sich zwei Arten Graphit unterscheiden. Der durch einfaches Erhitzen von amorphem Kohlenstoff im elektrischen Ofen dargestellte Graphit gehört zu den sich nicht aufblähenden Graphiten. Alle aus geschmolzenen Metallen erhaltenen Graphitvarietäten, wie auch mit wenig Ausnahmen der in Meteoriten vorkommende Graphit, zeigen jedoch diese Eigenschaft. Die Widerstandsfähigkeit gegen Oxydationsmittel hängt ab von der Höhe der Temperatur, bis zu welcher der Kohlenstoff erhitzt wurde. Ein leicht oxydierbarer Graphit, wie der von Ceylon, wird durch intensives Erhitzen im elektrischen Ofen sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Die künstlichen Graphite sind amorph oder krystallisiert. Das spezifische Gewicht schwankt zwischen 2 und 2,5. Alle Graphite geben unter

Einwirkung des Oxydationsgemisches Kaliumchlorat und Salpetersäure die charakteristische Graphitsäure.

Der nach den verschiedenen Methoden durch geeignetes Abkühlen der Lösung von Kohlenstoff in Metallen unter starkem Druck erhaltene Diamant zeigte alle Eigenschaften des natürlichen Diamanten. Durch genügendes Erhitzen geht Kohlenstoff aus dem festen direkt in den gasförmigen Zustand über, ohne vorher flüssig zu werden. Gasförmiger Kohlenstoff kondensiert sich immer in Form von Graphit. Bei genügend hoher Temperatur ist unter gewöhnlichem Druck der Graphit die stabile Form des Kohlenstoffs, denn sowohl amorpher Kohlenstoff wie Diamant gehen beim Erhitzen in denselben über. Unter genügendem Druck besteht der Kohlenstoff jedenfalls auch in flüssiger Form, denn sowohl künstliche wie natürliche Diamanten zeigen oft die Gestalt erstarrter Tropfen, die keine Krystallisation erkennen lassen. Je geringer der Druck ist, unter dem das kohlenstoffhaltige geschmolzene Metall erstarrt, umsomehr zeigen sich die erhaltenen Diamanten mit schwarzem Kohlenstoff durchsetzt. Auf künstlichem Wege konnten alle Formen des natürlichen Diamanten dargestellt werden: regelmäfsige Oktaëder, Würfel, undeutlich krystallisierte Fragmente, Tropfen, Diamanten mit Einschlüssen von schwarzem Kohlenstoff, und schwarze Diamanten. *E. Thiele.*

Über die Wirkung der elektrischen Entladung auf Diamant in einer HITTORF'schen Röhre, von W. CROOKES. (*Chem. News* **74**, 39.)

Verf. wies schon vor Jahren nach, dafs Diamant sich durch die Wirkung des „Molekular-Bombardements" in längerer oder kürzerer Zeit mit einer schwarzen Schicht überzieht. Verf. konstatiert, dafs diese Schwärzung auf Umwandlung des Diamanten im Graphit beruht. Viele Diamanten phosphoreszieren ebenso wie in der HITTORF'schen Röhre auch unter der Einwirkung der RÖNTGEN-Strahlen und es liefs sich hier gleichfalls eine Umwandlung der Oberfläche der Diamanten nachweisen. *E. Thiele.*

Über die Diamanten des Stahls, von ROSSEL. (*Compt. rend.* **123**, 113.)

Verf. hat verschiedene sehr harte Stahlsorten nach den von MOISSAN beschriebenen Methoden gelöst, und konnte im Rückstand mikroskopisch kleine Krystalle von Diamant nachweisen, die in regulären Oktaëdern krystallisiert waren, und genau die gleichen Eigenschaften zeigten, wie die nach der MOISSAN'schen Methode dargestellten Diamanten. *E. Thiele.*

Über einige neue Versuche bezüglich der Darstellung von Diamanten, von HENRI MOISSAN. (*Compt. rend.* **123**, 206.)

Eisen wurde in einer Kohlenröhre im elektrischen Ofen geschmolzen, mit Kohlenstoff gesättigt, und konnte dann durch durch eine geeignete Vorrichtung in einzelnen Tropfen in ein Gefäfs mit Wasser fliefsen, an dessen Grunde sich Quecksilber befand. Die Abkühlung des glühenden Eisens im Quecksilber war eine äufsert rapide, und die so erhaltenen kugelförmigen Eisengranalien enthielten sehr kleine, oft gut ausgebildete Krystalle von schwarzem und durchsichtigem Diamant. — Bei einem anderen Versuche liefs Verf. das geschmolzene Eisen in die ausgebohrte Öffnung eines in kaltem Wasser befindlichen Eisenblockes fliefsen. Ein genau in die Öffnung passen-

der eiserner Stab wurde dann sofort mit starkem Druck auf das erkaltende Eisen geprefst. Die Ausbeute an Diamant war nach dieser Methode etwas gröfser. — Ferner wurde ein Versuch gemacht, eine eiserne Röhre, die im Innern einen Kohlencylinder enthielt, durch Einwirkung des elektrischen Stromes unter Wasser zum Schmelzen zu bringen. Die so dargestellten Eisengranalien waren aber nur unvollständig mit Kohlenstoff gesättigt, und enthielten keine Diamantkrystalle. *E. Thiele.*

Über den schwarzen Diamant, von H. Moissan. (*Compt. rend.* **123**, 210.)

Wenn schwarzer Diamant sehr fein gepulvert und in einer Sauerstoffatmosphäre auf eine Temperatur, die 200° unter der Verbrennungstemperatur des Diamanten liegt, erhitzt wird, so verbrennt ein Teil zu Kohlensäure. Das zurückbleibende Pulver ist weifs. Die schwarzen Diamanten bestehen also aus durchsichtigem Diamant, in welchem eine schwarze Modifikation des Kohlenstoffs fein verteilt ist. Dieser schwarze Kohlenstoff läfst sich nur verbrennen, wenn der Diamant sehr fein gepulvert ist. *E. Thiele.*

Über diamanthaltige brasilianische Sande, von H. Moissan. (*Compt. rend.* **123**, 277.)

Nach zwölfmaligem Behandeln eines brasilianischen Sandes mit kochender Flufssäure blieb ein Rückstand von 2 gr. Neben Spuren von Gold und Platin enthielt dieser Rückstand schwarze und durchsichtig glänzende Kryställchen. Erstere konnten als Graphit identifiziert werden, letztere waren Diamant. *E. Thiele.*

Über die Zusammensetzung des Grubengases, von Th. Schloesing jr. (*Compt. rend.* **122**, 398.)

Über die Verbrennungsprodukte des Acetylens. — Explosive Gemenge des Acetylens mit Luft, von N. Gréhant. (*Compt. rend.* **122**, 832.)

Versuche mit einem Manchesterbrenner ergaben, dafs die Verbrennungsgase keine brennbaren kohlenstoffhaltigen Gase mehr enthielten. Bezüglich des Entflammungspunktes von Mischungen des Acetylens mit Luft fand Verf., dafs sich alle Mischungen im Verhältnis von 1 Volumen Acetylen zu 1 bis 25 Volumen Luft durch einen Platindraht, welcher durch den elektrischen Strom zum Glühen gebracht wurde, entzünden liefsen. Am explosivsten verhielt sich das Gemenge von 1 Volumen Acetylen und 9 Volumen Luft. *E. Thiele.*

Über die Anwendung des Acetylens zu Beleuchtungszwecken, von G. Trouvé. (*Compt. rend.* **122**, 1338.)

Verf. beschreibt verschiedene Lampen und Apparate zur Erzeugung von Acetylen, deren Anwendung auf der bekannten Zersetzung des Calciumkarbids mit Wasser beruht. *E. Thiele.*

Die Carbide und das Acetylen vom technischen Standpunkte aus, von F. L. Wilson und J. J. Suckert. (*Journ. Franklin Inst.* [1895] **139**, 321—341.)

Ein Experimentalvortrag über Calciumkarbid und Acetylen, sowie Beschreibung der technischen Darstellung und Kostenberechnung. *Rosenheim.*

Über Flammentemperaturen und die Acetylentheorie der leuchtenden Kohlenwasserstoffflammen, von A. SMITHELLS. (*Journ. Chem. Soc.* [1895] **67**, 1049—1062.)

Einwirkung des Acetylens auf durch Wasserstoff reduziertes Eisen, Nickel und Kobalt, von HENRI MOISSAN und CH. MOREU. (*Compt. rend.* **122**, 1240.)

Läfst man über Eisen, Nickel oder Kobalt, welches durch Wasserstoff bei möglichst niedriger Temperatur reduziert ist, einen Strom von Acetylen passieren, so erfolgt schon in der Kälte ein lebhaftes Erglühen der Metalle unter Zersetzung des Acetylens. Es bilden sich dabei Kohle, Wasserstoff und eine Reihe verschiedener Kohlenwasserstoffe. Diese Erscheinung beruht jedenfalls auf einer Kontaktwirkung der sehr porösen Körper. Platinschwarz wirkt in gleicher Weise. Flüchtige oder feste Verbindungen der Metalle mit Acetylen, wie sie bei Einwirkung desselben auf Alkalimetalle entstehen, konnten beim Eisen, Kobalt und Nickel nicht nachgewiesen werden. *E. Thiele.*

Die Einwirkung von Magnesium auf Alkoholdämpfe und eine neue Darstellungsweise von Allylen, von E. H. KEISER und M. B. BREED. (*Journ. Franklin Inst.* [1895] **139**, 304—309.)

Die Verf. leiten Alkoholdämpfe bei schwacher Rotglut durch eine Porzellanröhre über Magnesiumschnitzel und erhalten eine Gasentwickelung die je nach der Natur des angewendeten Alkohols neben Wasserstoff, Äthan, Äthylen, Acetylen und geringe Mengen Kohlenoxyd enthält. Das Magnesium wird in eine schwarze Masse verwandelt, die beim Behandeln mit Wasser langsam und bei Zusatz von etwas Chlorammonium stürmisch Allylen entwickelt. Dieses Gas wurde qualitativ durch eine grüne Kupferverbindung, quantitativ durch Analysen reinen Silbersalzes identifiziert. Die besten Ausbeuten an Allylen wurden bei Anwendung von Propyl- und Allylalkohol, geringere Mengen aus Äthyl- und Methylalkohol gewonnen, während bei der Behandlung mit Isobutyl- und Amylalkohol der Rückstand neben geringen Mengen von Allylen viel Wasserstoff nnd Acetylen entwickelte. *Rosenheim.*

Die Zusammensetzung des amerikanischen Schwefelpetroleums, von CH. F. MABERY. (*Journ. Franklin Inst.* [1895] **139**, 401—424, **140**, 1—26.)

Untersuchungen über die Metallkarbide, Vortrag gehalten vor der Royal Society, von HENRI MOISSAN. (*Chem. News* **72**, 15.)

Verf. giebt einen Überblick über die von ihm dargestellten Metallkarbide und deren Eigenschaften, besonders deren Zersetzung durch Wasser. Es wird dann die Entstehung des Petroleums und der Erdkohlenwasserstoffe bezüglich ihrer Bildung aus Metallkarbid, speziell aus Mangankarbid erörtert *E. Thiele.*

Über die Entstehung gasförmiger und flüssiger Kohlenwasserstoffe durch Einwirkung von Wasser auf Metallkarbide. — Einteilung der Karbide, von HENRI MOISSAN. (*Compt. rend.* **122**, 1462.)

Dem eigentlichen Thema geht eine Zusammenstellung der mit Hilfe des elektr. Ofens dargestellten Karbide voran. Verschiedene Metalle gehen bei der Temperatur des elektr. Ofens weder Verbindungen mit Kohlenstoff ein, noch lösen

sie denselben. Es sind dies Gold, Wismut und Zinn. Geschmolzenes Kupfer und Silber lösen eine geringe Menge Kohlenstoff. Das kohlenstoffhaltige Silber zeigt ebenso wie die Kohlenstofflösungen in Eisen und Aluminium die merkwürdige Eigenschaft, dafs sein Volumen beim Übergang in den festen Zustand zunimmt, während die reinen Metalle dabei an Volumen verlieren. Geschmolzenes Platin löst Kohlenstoff sehr leicht und läfst denselben beim Abkühlen in der Form von sich aufblähenden Graphit auskrystallisieren. — Diejenigen Metalle, welche unter der Einwirkung des elektrischen Bogens bestimmte krystallinische Verbindungen bilden, lassen sich in verschiedene Klassen teilen, und zwar nach ihren Zersetzungsprodukten mit Wasser. Zunächst die Karbide der Alkalien und der alkalischen Erden, die sich mit Wasser in der Kälte quantitativ unter Bildung von Acetylen umsetzen. Die Karbide der Alkalien wurden von BERTHELOT vor längerer Zeit (*Ann. Chim. Phys.* **9**, 384) durch Einwirkung von Acetylen auf die Metalle dargestellt, während Lithium-, Calcium-, Baryum- und Strontiumkarbid nach der bekannten Methode durch Erhitzen eines Gemisches der Oxyde mit Kohle im elektrischen Ofen zuerst erhalten wurden. Diesen Karbiden kommt die Zusammensetzung C_2R resp. C_2Li_2 für das Lithiumkarbid zu. Einen zweiten Typus der Karbide bietet das in hexagonalen durchscheinenden Täfelchen krystallisierende Aluminiumkarbid von der Formel Al_4C_3 und das von LEBEAU dargestellte Berylliumkarbid. Beide geben bei der Zersetzung mit kaltem Wasser reines Methan. Die Metalle des Cerits, Cerium, Lanthan, Yttrium und Thorium bilden Karbide von der gleichen Zusammensetzung wie die alkalischen Erden C_2R, und liefern bei der Zersetzung mit Wasser ein Gemisch von Methan und Acetylen. Das von TROOST und HAUTEFEUILLE entdeckte, mit Hilfe des elektrischen Ofens leicht darstellbare Mangankarbid CMn_3, zersetzt sich mit Wasser unter Bildung gleicher Volumina von Methan und Wasserstoff. Am eigenartigsten verhält sich das Karbid des Urans, C_3Ur_2, das in dünnen durchscheinenden Täfelchen krystallisiert. Unter Einwirkung von Wasser werden nicht nur gasförmige, sondern auch flüssige und feste Kohlenwasserstoffe gebildet. Zwar entstehen auch aus Cer- und Lanthankarbid ganz geringe Mengen solcher Kohlenwasserstoffe, aber längst nicht in dem Mafse wie beim Urankarbid. So konnten aus 4 kg Urankarbid allein 100 g an flüssigen Kohlenwasserstoffen erhalten werden. Zum gröfsten Teil sind dies ungesättigte Verbindungen, und nur ein kleiner Teil besteht aus gesättigten Kohlenwasserstoffen. Daneben bilden sich ziemlich grofse Mengen Methan und Wasserstoff. Der ganzen Klasse der erwähnten Karbide stehen diejenigen gegenüber, welche mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur keine Zersetzung erleiden. Es sind die Karbide der Chrom- und Siliciumreihe

$$CCr_4,\ C_2Cr_3,\ CMoMo_2,\ CWo_2,\ CSi,\ CTi,\ CZr,\ CVa.$$

Sie bilden deutliche, schöne, nicht durchscheinende Krystalle von metallischem Aussehen, zeichnen sich durch aufserordentliche Härte aus, und schmelzen nur bei sehr hoher Temperatur.

Aufserordentlich bedeutsam sind die Schlufsfolgerungen und Hypothesen, welche sich aus der Bildung von Kohlenwasserstoffen durch Einwirkung von Wasser auf Karbide bezüglich der Entstehung des Erdöls und der Erdgase ergeben. Zwar enthalten diese ja in der Hauptsache gesättigte Kohlenwasserstoffe, doch ist es höchst wahrscheinlich, dafs z. B. aus dem Urankarbid durch

Zersetzung mit Wasser bei gleichzeitiger Anwendung von Druck und Wärme ebenfalls mehr gesättigte Verbindungen gebildet werden. Moissan ist der Ansicht, dafs je nach den geologischen Verhältnissen die Entstehung des Petroleums den drei verschiedenen Ursachen zuzuschreiben ist: 1. der Zersetzung organischer Substanz unter Druck und Wärme, 2. der rein anorganischen Reaktion des Wassers auf Karbide, 3. den vulkanischen Vorgängen. An manchen Stellen mögen auch die drei Faktoren gemeinschaftlich zur Entstehung des Petroleums beigetragen haben. *E. Thiele.*

Über die Konstitution der Metallkohlenoxydverbindungen, von A. J. Ferreira da Silva. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 835.)

Verf. schreibt den Nickel- und Eisenkarbonylverbindungen folgende ringförmige Konstitutionsformel zu:

CO.CO.CO.CO — Ni (Nickeltetrakarbonyl.)

CO—(CO)$_3$—CO — Fe (Ferropentakarbonyl.)

CO(.CO)$_5$.CO — F—Fe (Diferroheptakarbonyl.)

E. Thiele.

Beitrag zur Kenntnis der Absorptionsvorgänge, von Lachaud. (*Compt. rend.* 122, 1328.)

Verf. untersucht die Mengenverhältnisse bei Absorption verschiedener organischer Substanzen durch Thierkohle. Die Untersuchung einer Reihe verschiedener Metallsale der Salicylsäure ergab, dafs die absorbierten Mengen ungefähr im Verhältnis der Atomgewichte der betreffenden Metalle standen.

E. Thiele.

Über eine Methode zur Darstellung des krystallisierten Siliciums, von G. de Chalmont. (*Amer. Chem. Journ.* 18, 536.)

Verf. berichtet über einige Verbesserungen seiner schon vor einiger Zeit (s. das obige Ref.) mitgeteilten Methode. Das Silicium wird dargestellt durch Einwirkung des elektrischen Ofens auf ein Gemisch von Kieselsäure, Kalk und Kohle. Dabei bildet sich Calciumsilicid und Silicium. Ersteres kann durch Salzsäure in Lösung gebracht werden. Für die leichte Bildung von Calciumsilicid scheint die Gegenwart von Eisen notwendig zu sein, denn dasselbe bildet sich um so schwerer, je reiner die angewandten Materialien sind. Noch günstiger sind die Resultate, wenn man der zu erhitzenden Mischung Braunstein zusetzt. Das dabei gebildete Mangansilicid, welchem wahrscheinlich die Formel $MnSi_2$ zukommt, läfst sich leicht durch Flufssäure entfernen, während das Silicium darin nicht löslich ist. *E. Thiele.*

Über die Einwirkung des Siliciums auf die Metalle der Alkalien, auf Zink, Aluminium, Blei, Zinn, Antimon, Wismut, Gold und Platin, von E. Vigouroux. (*Compt. rend.* 123, 115.)

Beim Erhitzen der oben angeführten Metalle mit Silicium konnte mit Hilfe des elektrischen Ofens nur eine Siliciumverbindung des Platins erhalten werden. Dieselbe besitzt die Zusammensetzung $SiPt_2$ und ist ein silberweifser, krystallinischer, sehr harter Körper vom spezifischen Gewicht 13.8. — Die Alkalimetalle verdampfen beim Erhitzen mit Silicium ohne Bildung einer Verbindung. In allen anderen Metallen wird das Silicium gelöst und krystallisiert beim Erkalten wieder aus. *E. Thiele.*

Über Silicide, von G. de Chalmont. (*Amer. Chem. Journ.* 18, 95.)

Durch Schmelzen einer Mischung von Sand, Kohle und Kupfer im elektrischen Ofen erhielt Verf. ein Silicid von der Zusammensetzung Cu_2Si_3. Die nicht ganz reinen Krystalle zeigten ein blauweißes, metallisches Aussehen und besaßen das spezifische Gewicht 4.25; sie ritzen Glas nicht. Bei gleichen Versuchen zur Darstellung eines Silbersilicids erhielt Verf. keinen einheitlichen Körper, doch scheint Silicium mit Silber in chemische Verbindung zu treten, denn beim Kochen des Produktes mit Salpetersäure ging nur wenig Silber in Lösung. *E. Thiele.*

Über die Darstellung des Silicochloroforms und -Bromoforms, und einiger Derivate des Triphenylsilicoprotans, von C. Combes. (*Compt. rend.* 122, 531.)

Silicochloroform und -Bromoform wurden dargestellt, indem trockene Salzsäure resp. Bromwasserstoffsäure über eine Legierung von Kupfer mit Silicium geleitet wurde. Letztere ist durch ein Bad von Diphenylamindampf auf konstanter Temperatur erhalten. Die gebildeten Produkte wurden in einer gut gekühlten Vorlage aufgefangen und durch fraktionierte Destillation gereinigt. Durch Einwirkung einer ätherischen Anilinlösung auf das Silicochloroform (bei Überschuſs des ersteren) entstand der Körper $HSi(NHC_6H_5)_3$. *E. Thiele.*

Über einige Derivate des Triphenylsilicoprotans, von Ch. Combes. (*Compt. rend.* 122, 622.)

Drei neue Sodalithanalysen aus neuen Fundorten, von L. M. Luqner und G. J. Volckening. (*Amer. Journ. Sc.* (*Silliman*) 1895 [3] 49, 465—466.)

I. Sodalith aus Hastings (Prov. Ontanio, Kanada.) II. Sodalith aus dem Ural, III. Sodalith aus dem Kongostaate.

	I	II	III
Spez. Gew.	2.303	2.328	2.363
Cl	6.79	6.65	6.46
SiO_2	37.34	37.28	37.85
Na_2O	25.01	24.74	25.43
Al_2O_3	31.25	31.60	30.87
CaO	0.38	0.46	0.51
M_2O	0.74	0.93	0.22
	101.51	101.66	101.34

Rosenheim.

Über die Einwirkung von Jod auf Zinnchlorür, von V. Thomas. (*Compt. rend.* 122, 1539.)

Die erwartete Bildung des Körpers $SnCl_2J_2$ fand keine Bestätigung. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung: $3SnCl_2 + 7J_2 = 3SnJ_4 + 2JCl_3$.

E. Thiele.

Einwirkung des Stickstoffperoxyds auf die Halogenverbindungen des Zinns, von V. Thomas. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 309.)

Weber erhielt durch Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf trockenes Zinntetrachlorid einen Körper, dem er die Zusammensetzung $SnCl_4.N_2O_3$ giebt. Verf. untersuchte das Einwirkungsprodukt der beiden Körper in Chloroformlösung. Der gebildete weiſse krystallinische Niederschlag hatte nach der

Analyse die Zusammensetzung $Sn_2Cl_8NO_3$. Der Körper löst sich in Wasser ohne Entwickelung nitroser Dämpfe. Beim Erhitzen versetzt sich die Verbindung nach der Gleichung:

$$2(SnOCl_3.3SnCl_4.N_2O_5) = 4SnO_2 + (4NOCl.3SnCl_4) + SnCl_4 + Cl_4.$$

Der neugebildete Körper setzt sich in weifsen Krystallen an den kälteren Teilen der Röhre ab. In gleicher Weise entsteht aus dem Zinntetrabromid die Verbindung $Sn_2Br_8N_2O_5$ und aus dieser durch Erhitzen der Körper:

$$SnO_2.3SnOBr_2.N_2O_5.$$

Das Jodtetrabromid giebt bei gleicher Behandlung keine Jodverbindung, sondern ein weifses krystallinisches Pulver von der ungefähren Zusammensetzung $Sn_5O_{17}N_2 + 4H_2O$. Verf. glaubt jedoch, dafs der Körper nicht ganz rein sei, und schreibt ihm aus theoretischen Gründen die Formel $4SnO_2.N_2O_5 + 4H_2O$ zu. *E. Thiele.*

Bemerkungen zu den jüngsten Arbeiten über Doppelhalide, von C. H. Herty. (*Amer. Chem. Journ.* 18, 290.)

Richtigstellung der Angaben von E. Field über Blei-Ammoniak-Halogendoppelsalze, für welche die Formeln $3PbJ_2.4NH_4J(NH_4)_4Pb_3J_{10}$ und PbJCl aufgestellt wurden. (S. *Diese Zeitschr.* 4, 99 R., 5, 393 R.) Doch scheinen diese Analysenresultate ziemlich inkorrekt zu sein. Verf. stellte die Salze von neuem dar und es ergaben sich nach seinen Analysen die Formeln $NH_4PbJ_3.2H_2O$ und NH_4PbJ_3, während das letzte Salz eine isomorphe Mischung von Bleijodid und Bleichlorid war. *E. Thiele.*

Über ein neues Zirkonikarbid, von H. Moissan und Lengfeld. (*Compt. rend.* 120, 651.)

Troost hat vor einiger Zeit ein Zirkonkarbid von der Formel ZrC_2 beschrieben (s. *Diese Zeitschr.* 4, 474, Ref.) Verf. haben durch Einwirkung des elektrischen Bogens auf ein Gemisch von Zirkonoxyd und Kohle ein neues Karbid erhalten, indem das Gemisch nicht, wie bei Troost direkt, sondern nur durch die Nähe des elektrischen Bogens sehr stark erhitzt wurde. Das Karbid besitzt die Formel ZrC. Es hat eine graue metallische Farbe, ritzt Glas und Quarz, nicht Rubin, und wird durch trockne und feuchte Luft nicht verändert. Die Halogene wirken leicht auf dasselbe bei 250—400° ein. Im Sauerstoff verbrennt es bei schwacher Rotglut. Salzsäure wirkt selbst beim Kochen nicht ein. Verdünnte Salpetersäure, Königswasser und konzentrierte Schwefelsäure greifen schon in der Kälte an, stärker beim Erhitzen. Die Reaktion mit geschmolzenen Oxydationsmitteln ist sehr heftig. Wasser und Ammoniak sind ohne Einwirkung, selbst bei Rotglut. Das Zirkon unterscheidet sich durch diese letztere Eigenschaft merkwürdig vom Thorium, dessen Karbid durch Wasser schon in der Kälte zersetzt wird. *E. Thiele.*

Über Zirkonwolframate, von L. A. Hallopeau. (*Compt. rend.* 122, 1419, *Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 917.)

Verf. hat folgende Verbindungen erhalten: $10WoO_3ZrO_2 4K_2O + 15H_2O$, mikroskopische Krystalle. $10WoO_3 2ZrO_2 4K_2O + 20H_2O$, kleine prismatische Krystalle. $10WoO_3ZrO_2 3(NH_4)_2O.H_2O + 13H_2O$, farblose, rhombische Prismen. *E. Thiele.*

Über Cerkarbid, von HENRI MOISSAN. (*Compt. rend.* **122**, 357.)

Eine Mischung von 92 Teilen Ceroxyd und 48 Teilen Zuckerkohle, entsprechend der Reaktionsgleichung: $CO_2 + 4C = C_2Ce + 2CO$, wurde in der üblichen Weise im elektrischen Ofen erhitzt. Die Reaktion geht verhältnismäfsig leicht und bei nicht sehr hoher Temperatur vor sich. Das Cerkarbid bildet eine homogene krystallinische Masse. Fein gepulvert läfst es unter dem Mikroskop einzelne gut ausgebildete hexagonale Täfelchen erkennen, die durchsichtig und von rötlichgelber Farbe sind. Als spezifisches Gewicht wurde 5.23 gefunden. An feuchter Luft wird das Cerkarbid schnell zersetzt, indem es sich mit einem grauen Pulver bedeckt und dabei einen charakteristischen Geruch entwickelt, der an Allylen erinnert. In seinen chemischen Eigenschaften ist es den bisher erhaltenen Karbiden ähnlich, doch gehen die meisten Reaktionen erst bei mehr oder weniger starkem Erhitzen vor sich. Stickstoff und Phosphor wirken bei einer Temperatur, bei welcher Glas weich wird, noch nicht ein. — Bei der Einwirkung von Wasser entstehen, wie beim Urankarbid (s. *Diese Zeitschr.* **13**, 374 Ref.) eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, die teilweise gasförmig aufgefangen (Acetylen, Äthylen und Methan), teilweise durch Äther der Flüssigkeit entzogen werden können. — Bei der Analyse wurden Zahlen gefunden, die ziemlich gut für die Formel CeC_2 stimmen. *E. Thiele.*

Beiträge zur Kenntnis des Thoriums, von G. URBAIN. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 347.)

Verf. hat gefunden, dafs die Sulfate von Thor, Cer, Lanthan und Didym. ebenso wie ihre Doppelsalze mit Kaliumsulfat, viel leichter in Wasser löslich sind bei Gegenwart von Ammoniumacetat. Die Trennung von den anderen Erden derselben Gruppe wird in der Weise erreicht, dafs die durch Natriumthiosulfat gefällten Hydroxyde in Alkohol suspendiert und mit Acetylaceton zur Trockne eingedampft werden. Das Pulver wird dann mit Chloroform behandelt, wobei das Acetylacetonat des Thoriums in Lösung geht, während die gleichen Verbindungen der anderen Erden fast unlöslich zurückbleiben. Das Acetylacetonat des Thoriums hat die Zusammensetzung $Th(C_5H_7O_2)_4$, ist in Wasser wenig löslich, kann aber aus fast allen organischen Lösungsmitteln leicht umkrystallisiert werden. Es schmilzt bei 171° und läfst sich im Vakuum sublimieren. *E. Thiele.*

Über die Karbide von Yttrium und Thorium, von H. MOISSAN und ETARD. (*Compt. rend.* **122**, 573.)

Die Yttererde war gereinigt durch fraktionierte Krystallisation der Sulfate mit Kaliumsulfat und fraktionierte Fällung mit neutralem chromsaurem Kalium. Das Atomgewicht war 89. Diese Erde wurde mit Zuckerkohle gemischt und in einem Kohlencylinder im elektrischen Ofen erhitzt. Das Karbid zeigt krystallinischen Bruch und läfst unter dem Mikroskop kleine durchscheinende gelbe Krystalle, neben Graphit erkennen. Als spezifisches Gewicht ergab sich 4.13, — die Analyse führte zu der Formel C_2Y. Die chemischen Eigenschaften gleichen denen der übrigen Karbide. Mit Wasser zersetzt es sich unter Bildung verschiedener Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff. — Ebenso wurde das Karbid des Thoriums aus sorgfältig gereinigter Thorerde dargestellt. Es zeigt gleichfalls unter dem Mikroskop gelbe Kryställchen; das

spezifische Gewicht ist 8.96. Die Analyse ergab die Zusammensetzung C_2Th. Mit Wasser zersetzt es sich wie das Yttriumkarbid, doch entsteht dabei verhältnismäfsig mehr Wasserstoff. Die übrigen Reaktionen sind denen der anderen Karbide ähnlich. *E. Thiele.*

Gruppe V. Stickstoff und Analoga.

Über die Verbindung des atmosphärischen und chemischen Stickstoffes mit Metallen, von P. L. ASLANOGLOU. (*Chem. News* **73**, 115.)

Quantitative Bestimmungen des Stickstoffs, welcher von erhitztem Magnesium aus atmophärischem Stickstoff, oder aus Ammoniak aufgenommen wird. *E. Thiele.*

Studien über die verschiedenen Oxyde des Stickstoffs: Stickoxyd, Stickoxydul und Stickstoffdioxyd, von P. SABATIER und J. B. SENDERENS. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 7, 348.)

Zusammenfassung der schon einzeln in den *Compt. rend.* erschienenen und nach diesen Mitteilungen referierten (*Diese Zeitschr.* **6**, 76 Ref.; **9**, 437 Ref.; **10**, 303 Ref., 302 Ref., 307 Ref.; **13**, 376 Ref.) Abhandlungen. Verfasser haben die Einwirkung der drei Stickstoffoxyde auf Metalle und Metalloxyde untersucht und fanden, dafs die höchste oxydierende Wirkung dem Stickstoffdioxyd zukommt. Die Oxydationsprodukte desselben sind fast dieselben, wie bei Einwirkung der Luft, falls nicht komplexere Vorgänge stattfinden und Salze gebildet werden. Die beiden anderen Oxyde zeigen schwächer oxydierende Wirkung als die Luft, und zwar das Stickoxydul noch etwas weniger als das Stickoxyd. Die folgende Tabelle vereinigt die hauptsächlichsten Oxydationsprodukte der drei Stickstoffoxyde und der Luft, wie sie bei Einwirkung auf die verschiedenen Metalle und Metalloxyde unter gleichen Bedingungen unterhalb 500° entstehen:

	N_2O	NO	NO_2	Luft
Pb	PbO	PbO	basischesNitrat	PbO und Pb_3O_4
Fe reduziert	Fe_2O_3	FeO	Fe_2O_3	Fe_2O_3
Co reduziert	CoO	CoO	Co_4O_5	Co_3O_4
Ni reduziert	NiO	NiO	NiO	NiO
Cu reduziert	Cu_2O	Cu_2O	CuO	CuO
SnO	SnO_2	SnO_2	SnO_2	SnO_2
Cu_2O	Cu_2O	Cu_2O	CuO	CuO
MnO	Mn_3O_4	Mn_3O_4	Mn_2O_3	Mn_2O_3
Mo_2O_3	MoO_2	MoO_2	MoO_2 und MoO_3	MoO_3
UO_2	UO_2 oder U_2O_5	U_2O_5	basischesNitrat	U_3O_8
Va_2O_3	Va_2O_3	Va_2O_3	Va_2O_5	Va_2, dann Va_2O_8
WoO_2	Wo_2O_5	Wa_2O_5	W_2O_5 u. WoO_3	WoO_3 u. W_2O_5
PbO	PbO	PbO	Nitrate	Pb_3O_4

Weiter konnten die Verf. zeigen, dafs das Stickoxyd reduzierend wirken kann gegenüber gewissen leicht reduzierbaren Oxyden z. B. Chromsäure-

anhydrid, Silberoxyd, Mangandioxyd. — Blei- und Baryumsuperoxyd werden reduziert, indem sich Stickoxyd anlagert, und so Nitrite entstehen.

$$PbO_2 + 2NO = Pb(NO_2)_2.$$

Bei der langsamen Reduktion von feuchtem Zink und Eisen bildet sich nicht nur Stickoxydul, sondern auch Stickstoff. Stickoxydul in wässeriger Lösung wird durch Zink und Eisen zu Stickstoff langsam reduziert. — Stickoxydul vereinigt sich nicht direkt mit Metallen, wohl aber Stickstoffdioxyd. Es wurden so die neuen Verbindungen Cu_2NO_2, Ni_4NO_2 und Co_2NO_2, nitrierte Metalle dargestellt, leicht zersetzbare Körper, in welchen das Metall mit dem Stickstoffdioxyd nur sehr wenig fest verbunden ist. Schon durch Einwirkung von Wasser wird Stickstoffdioxyd fast glatt abgespalten. *E. Thiele.*

Die Dissoziation des flüssigen Stickstoffdioxydes. II. Mitteilung. **Der Einfluſs des Lösungsmittels**, von J. Tudor Cundall. (*Journ. Chem. Soc.* [1895] **67**, 794—811.)

Kolorimetrische Bestimmungen in 14 indifferenten organischen Lösungsmitteln ergaben, daſs die Dissoziation des Stickstoffdioxydes in verschiedenem Grade auftritt und eine additive Eigenschaft der Bestandteile des Lösungsmittels ist und nur wenig von dessen Konstitution beeinfluſst wird.

Rosenheim.

Über die Reduktion der Salpetersäure durch Silber, von G. O. Higley und W. E. Davis. (*Amer. Chem. Journ.* **18**, 587.)

Das Hauptreduktionsprodukt ist Stickstoffdioxyd, das sich unter Anwendung von konzentrierter Säure bis zu 70% des gelösten Silbers bildet. Silber wirkt weniger intensiv als Kupfer, welches bei Anwendung von verdünnter Säure bis zu 15% des angewandten Metalls an Stickoxydul giebt, während sich beim Silber unter diesen Bedingungen überhaupt kein Stickoxydul bildet. *E. Thiele.*

Über Nitrate in Quellwassern, von Th. Schloesing. (*Compt. rend.* **122**, 824.)

Über Nitrate in Trinkwassern, von Th. Schloesing. (*Compt. rend.* **122**, 1030.)

Über eine Reaktion der Cuproverbindungen, welche zum Nachweis von salpetriger Säure dienen kann, von P. Sabatier. (*Compt. rend.* **122**, 1417.)

Beim Behandeln von Kupferoxydul mit einer Lösung von Silbernitrat bleibt eine graue Substanz zurück, die nach Rose aus metallischem Silber und einem basischen Kupfernitrat besteht. Verf. wies nach, daſs die Verbindung ein Cupronitrit enthielt, und machte die Beobachtung, daſs der Körper mit konz. Schwefelsäure eine tief blau gefärbte Lösung gab. Die gleiche Färbung entsteht, wenn man einige Kryställchen Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure löst und dann rotes Kupferoxydul zufügt. Alle Kupferoxydulverbindungen zeigen die gleiche Farbreaktion, ebenso fein verteiltes metallisches Kupfer. Die Kupferoxydverbindungen, ebenso wie andere Metallsalze geben keine Farbreaktion. In gleicher Weise reagiert eine Lösung der Nitrosulfonsäure in konz. Schwefelsäure mit Kupferoxydulverbindungen.

Die tiefblaue Farbe der Lösung verschwindet langsam, selbst wenn dieselbe unter Luft- und Lichtabschluſs aufbewahrt wird. Durch Erhitzen geht die Entfärbung schneller vor sich. Eine sofortige Zersetzung tritt ein, wenn die konz. schwefelsaure Lösung mit Wasser verdünnt wird. *E. Thiele.*

Über die blaue Nitrosodisulfonsäure, von PAUL SABATIER. (*Compt. rend.* **122**, 1479.)

Verf. hat die der vorstehend beschriebenen Farbreaktion zu Grunde liegende Verbindung, die Nitrosodisulfonsäure, näher untersucht. FREMY beschreibt ein Salz, $NO(SO_3K)_2$, dessen Lösung tiefblau gefärbt ist, und das nach den Angaben von RASCHIG (*Ann. Chem. Pharm.* **241**, 223) dargestellt orangegelbe, leicht zersetzliche Krystalle bildet. Es gelang nicht, die Säure darzustellen. Bei Einwirkung von Nitroschwefelsäure auf Schwefligsäureanhydrid und von Stickoxyd auf mit Schwefligsäureanhydrid gesättigte Schwefelsäure konnte nur eine vorübergehende Blaufärbung beobachtet werden. Eine etwas beständigere intensiv blaugefärbte Lösung der Säure erhält man in folgender Weise: Eine mit $^1/_5$ ihres Volumens an Wasser verdünnte Schwefelsäure wird mit schwefliger Säure gesättigt und ein Gemisch von Stickstoffdioxyd und Luft zu gleichen Teilen eingeleitet. Die farblose Lösung wird auf Zusatz von wenig Wasser unter Entwickelung von Stickstoffdioxyd intensiv blau. Durch einen Überschuſs an Wasser und längeres Stehen wird die Lösung entfärbt. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich nach den zwei Phasen:

$$(2NO + O + 2SO_2) + H_2O = \underbrace{2(NO)(SO_3H)}_{\text{ungefärbt}} \qquad 2(NO)(SO_3H = NO + \underbrace{NO(SO_3H)_2}_{\text{dunkelblau}}$$

E. Thiele.

Über die blaue Nitrosodisulfonsäure und einige ihrer Salze, von P. SABATIER. (*Compt rend.* **122**, 1537).

Durch Oxydationsmittel wird die blaue Farbe schnell zerstört. Eisenoxyd löst sich mit weinroter Farbe, Kupferkarbonat und Chromhydroxyd geben eine blaue Lösung. Die so erhaltenen Salzlösungen sind beständiger als die Säure. *E. Thiele.*

Über verschiedene Bildungsweisen der blauen Nitrosodisulfonsäure und ihrer Salze, von P. SABATIER. (*Compt. rend.* **123**, 255.)

Die Salze der Nitrosodisulfonsäure bilden sich allgemein durch Behandeln einer Lösung von Nitroschwefelsäure in Schwefelsäure mit reduzierenden Körpern, besonders mit Metallen. Die Säure entsteht auch durch Einwirkung von schwefliger Säure auf die Lösung der Nitroschwefelsäure, wenn man unter Abkühlen zugleich $^1/_5$ des Volumens an Wasser zugiebt. — Die Salze entstehen ferner, wenn Stickoxyd in die Lösung eines Metallsulfates in konzentrierter Schwefelsäure eingeleitet wird. *E. Thiele.*

Die vermeintliche Isomerie des Kaliumnitrososulfates, von C. M. LUXMOORE. (*Journ. Chem. Soc.* [1895] **67**, 1019—1024).

RASCHIG hatte durch Einwirkung von Stickoxyd auf alkalische Kaliumsulfitlösung ein Nitrososulfat erhalten, das er für ein Isomeres des früher von PELOUZE erhaltenen Körpers hält. Verf. kann bei mannigfach modifizierten Versuchen immer nur das RASCHIG'sche Salz erhalten und kommt zu dem Ergebnis, daſs ein anderer Körper dieser Zusammensetzung überhaupt nicht existiere und die Angabe von PELOUZE, daſs seine Verbindung bei 110° keinen Gewichtsverlust erleide, nur auf einen Irrtum zurückzuführen sei. *Rosenheim.*

Natriumnitrososulfat, von E. DIVERS und T. HAGA. (*Jour. Chem. Soc.* [1895] 67, 1095—1097.)

Verf. erhielten das bisher noch nicht isolierte Natiumnitrososulfat durch fünftägige Einwirkung von Stickoxyd auf eine konzentrierte schwach alkalische Natriumsulfitlösung. Nachdem durch Abkühlen unter 0° das Natriumsulfat sich abgeschieden hatte, krystallisierte aus der konzentrierten Mutterlauge im Vakuum das Salz in harten kleinen Krystallen der Zusammensetzung $Na_2N_2SO_3$. Die schwach alkalische Lösung des Salzes zersetzt sich beim Sieden in Natriumsulfit und Stickoxyd, die kalte neutrale Lösung dagegen sowie das trockene Salz zersetzt sich langsam in Natriumsulfat und Stickoxydul.

Rosenheim.

Die Konstitution der Nitrososulfate, von C. DIVERS und F. HAGA. (*Journ. Chem. Soc.* [1895] 67, 1098—1104.)

Die Verf. betrachten die Nitrososulfate als Anhydrodoppelsalze der untersalpetrigen und der Schwefelsäure von der Konstitution $MO-N=NO-SO_2-OM$ und führen zur Stütze ihrer Behauptung an, dafs die Körper durch Einwirkung von Stickoxyd auf Sulfite sich bilden und unter gegebenen Versuchsbedingungen in beide Komponenten zerfallen, dafs aus salzsaurer Lösung sofort aller Schwefel als Baryumsulfat fällbar ist, dafs die Lösung der Salze gegen Lakmus fast neutral reagiert. Durch wässerigen Alkohol endlich werden die Salze nach der Gleichung

$$MON_2-SO_3Na+C_2H_5OH=C_2H_5-SO_3-OM+MOH+N_2O$$

zersetzt.

Rosenheim.

Über die sogen. Oxysulfazotinsäure oder Stickoxyddisulfonsäure, von A. HANTZSCH und W. SEMPLE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 2744—2751.)

RASCHIG (*Lieb. Ann.* 241, 223) teilt dem durch Oxydation von hydroxylamindisulfonsaurem Kalium mittels Bleisuperoxyd erhaltenen, aus violetter Lösung gelb auskrystallisierendem Salze die Strukturformel

$$(SO_3K)_2=N\begin{matrix}\diagup O \diagdown\\ \diagdown O \diagup\end{matrix}N=(SO_3K)_2$$

zu. Verf. hält es jedoch für ein Derivat des Stickstoffperoxydes, das wie dieses in zwei Modifikationen von verschiedener Molekulargröfse vorkomme; nämlich in Lösung monomolekular dunkelviolett dem starken Absorptionsspektrum von NO_2 entsprechend $N\begin{matrix}\diagup (SO_3K)_2\\ \diagdown O\end{matrix}$ und in festem Zustande gelb dem bei steigender Temperatur gelb werdenden Doppelmolekul N_2O_4 entsprechend $N_2<\begin{matrix}(SO_3K)_4\\ O_2\end{matrix}$. Bei der Darstellung des Körpers aus hydroxylamindisulfonsaurem Kali wurden blaue Mischkrystalle von $HO.N(SO_3K)_2$ und $ON(SO_3K)_2$ erhalten, deren Zusammensetzung jodometrisch festgestellt wurde. Das durch Zersetzung mit Wasser aus dem obigen Salze erhaltene Trisulfooxyazosaure Kalium hat dieser Anschauung entsprechend die Struktur $ON(SO_3K)_3+H_2O$ und nicht, wie RASCHIG annimmt, die bimolekulare Formel.

Rosenheim.

Bemerkungen über stickoxydschweflige Säure, von A. HANTZSCH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 2751—2754.)

Verf. wendet sich gegen verschiedene Einwürfe von DIVERS und HAGA (siehe voriges Referat) und stellt die Übereinstimmung ihrer thatsächlichen Ergebnisse im wesentlichen fest. Für unrichtig hält Verf. die Strukturformel $KO-SO_2-ON=NOK$. Die nach ihm aufgestellte Struktur $KO-\overset{\frown O \frown}{N-N}-SO_3K$ erklärt zwar auch nicht den Zerfall der freien Säure in Schwefelsäure und Stickoxydul, doch können Strukturformeln intramolekulare Umlagerungen überhaupt nicht erklären. Die RASCHIG'sche Formel $SO_3K.N<{OK \atop NO}$ erscheint als tautomere Nebenform. *Rosenheim.*

Einwirkung von Jodwasserstoff und Jodphosphonium auf Thiophosphorylchlorid, von A. BESSON. (*Compt. rend.* 122, 1200.)

Jodwasserstoff löst sich leicht in stark abgekühltem Thiophosphorylchlorid. Arbeitet man bei 0°, so dunkelt die Lösung, und unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Salzsäure setzt sich ein roter krystallinischer Körper ab, der sich als Phosphortrijodid erwies. Beim Erhitzen von Phosphortrijodid mit einer Lösung von Schwefelwasserstoff in Tetrachlorkohlenstoff im geschlossenen Rohr bildet sich in sehr geringen Mengen der Körper P_2SJ_2, der in Schwefelkohlenstoff leicht löslich ist, und in orangengelben Nadeln krystallisiert. *E. Thiele.*

Über die Einwirkung der Halogenverbindungen des Phosphors auf Eisen, Nickel und Kobalt, von A. GRANGER. (*Compt. rend.* 123, 176.)

Durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die reduzierten Metalle bei Rotglut erhielt Verf. neben den Metallchloriden die Verbindungen Fe_4P_3, Ni_2P, Co_2P.

Mit Phosphortribromid lassen sich diese Körper nicht darstellen, doch entstehen die Eisen- und Nickelverbindungen auch bei Anwendung von Phosphorbijodid. *E. Thiele.*

Über die Einwirkung von Phosphor auf Metallchloride, von A. GRANGER. (*Compt. rend.* 122, 1484.)

Verf. hat nach dem früher (s. *Diese Zeitschr.* 13, 363 Ref.) beschriebenen Verfahren die Sesquiphosphide von Kobalt und Nickel dargestellt. Es sind graue, krystallinische, graphitähnlich aussehende Körper. Auf Quecksilber, Zinn und Cadmiumchlorid wirkte Phosphor unter gleichen Bedingungen nicht ein. Gold- und Silberchlorid wurden zu Metall reduziert. Kupferchlorür gab bei nicht zu hoher Temperatur das Kupferbiphosphid CuP_2. *E. Thiele.*

Das Spektrum des Phosphors in geschmolzenen Salzen und verschiedenen phosphorhaltigen metallurgischen Produkten, von A. DE GRAMONT. (*Compt. rend.* 122, 1534.)

Das bei Anwendung geschmolzener Phosphorsalze als Elektroden sich ergebende Spektrum war identisch mit demjenigen, welches beim Überspringen des elektrischen Funkens zwischen Metallphosphiden oder phosphorhaltigen Mineralien beobachtet werden konnte. *E. Thiele.*

Über die Einwirkung von Jod- und Bromwasserstoffsäure auf Phosphorylchlorid, von A. Besson. (*Compt. rend.* **122**, 814.)

Die mit $POCl_3$ beladenen Dämpfe von Bromwasserstoffsäure wurden durch eine auf 400—500° erhitzte Röhre geleitet. Es entstehen dabei PCl_5, $POCl_2Br$, $POClBr_2$ und $POBr_3$. — Jodwasserstoff löst sich leicht in Phosphorylchlorid, und es tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur Umsetzung ein, indem hauptsächlich Phosphortrijodid gebildet wird. Ein Phosphoroxyjodür konnte nicht isoliert werden. *E. Thiele.*

Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf das Thiophosphorylchlorid, von A. Besson. (*Compt. rend.* **122**, 1057.)

Bromwasserstoff wurde mit den Dämpfen von Thiophosphorylchlorid gemischt über Bimssteinstücke, die auf 400—500° erhitzt waren, geleitet. Aus der überdestillierten Flüssigkeit, die noch unverändertes $PSCl_3$ enthielt, konnten durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck die Körper $PSCl_2Br$, $PSClBr_2$ und $PSBr_3$ abgeschieden werden, von denen letzterer schon bekannt ist. $PSCl_2Br$, farblose Flüssigkeit, bei starker Kälte erstarrend, siedet unter 6 cm Druck bei 80°. $PSClBr_2$, hellgrüne Flüssigkeit, siedet unter 6 cm Druck bei 95°. Beide Verbindungen zersetzen sich mit Wasser, leichter bei Gegenwart von Alkalien. Mit Salpetersäure reagieren beide sehr heftig. Bei Destillation unter gewöhnlichem Druck tritt langsame Zersetzung ein. *E. Thiele.*

Über eine neue Klasse von Sulfophosphiden, die Thiophosphite, von Ferrand. (*Compt. rend.* **122**, 621.)

Durch Erhitzen einer Mischung der entsprechenden Mengen von Schwefel, rotem Phosphor und Metallen erhielt Verf. eine Reihe von Körpern von der allgemeinen Formel $PS_3Me^I_3$. Er stellte folgende Körper dar:

$Cu_6(PS_3)_2$, metallisch glänzende Krystalle, die im durchscheinendem Licht rote Farbe zeigen, ziemlich beständig.

$Fe(PS_3)_2$ schwarze, metallische, krystallinische Blättchen, beständig.

Ni_3PS_3, dunkelbraun, deutlich krystallinisch, unbeständig.

$Cr(PS_3)_2$, schwarzes, glänzend krystallinisches Pulver, ziemlich beständig.

$Zn_3(PS_3)_2$, hellgelbe lamellenförmige Krystalle, sehr leicht zersetzt.

$Hg_3(PS_3)_2$, rotes krystallinisches Pulver, wenig beständig.

$Al_3(PS_3)_2$, weifse lange Nadeln, sehr unbeständig. *E. Thiele.*

Über eine neue Klasse von Phosphor-Schwefelverbindungen, von Ferrand. (*Compt. rend.* **122**, 886.)

Verf. hat nach der Methode von Friedel eine Reihe von Thiopyrophosphaten von der allgemeinen Formel $P_2S_7M^I_4$ dargestellt: Kupferthiopyrophosphat. $Cu_4P_2S_7$, im reflektierten Licht metallisch glänzende, durchscheinend rote Krystalle. Die Eisenverbindung $Fe_2P_2S_7$ krystallisiert in kleinen metallischen Blättchen. Das Silbersalz $Ag_4P_2S_7$ bildet eine hellgelbe krystallinische Masse.

Die Nickelverbindung $Ni_2P_2S_7$ ist ein dunkelbraunes krystallinisches Pulver. Die Chromverbindung $Cr_2P_2S_7$ bildet kleine hexagonale Tafeln von metallischem Aussehen. Die Zink-, Kadmium- und Aluminiumsalze sind krystallinische Pulver. Quecksilber- und Blei-Thiopyrophosphat sind rote krystallinische Körper. Die Beständigkeit gegen Säuren und Wasser ist sehr verschieden. *E. Thiele.*

Über Arsen in Kohlen, von W. M. Doherty. (*Chem. News* **73**, 191.)

In dem Rufs, welcher sich aus den Verbrennungsgasen australischer Kohlen nach jahrelanger Benutzung der Schornsteine abgesetzt hatte, konnte kein Arsen nachgewiesen werden. *E. Thiele.*

Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf Antimontrichlorid, von V. Thomas. (*Compt. rend.* **123**, 51.)

Vor längerer Zeit hat Besson die Einwirkung des Stickstoffperoxyds auf Antimontrichlorid erwähnt. Verf. weist nach, dafs sich beim Einleiten von Stickstoffperoxyd in Antimontrichlorid keine Verbindung, sondern nur eine Lösung bildet. *E. Thiele.*

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Antimonsäurelösungen, von O. Bosek. (*Journ. Chem. Soc.* [1895] **67**, 515—527.)

Verf. stellt Versuche an, um die mehrfach umstrittene Frage nach der Natur der aus Antimonsäurelösungen durch Schwefelwasserstoff gefällten Niederschläge zu lösen. Er findet bei der Darstellung der Lösungen aus antimoniger Säure, dafs diese selbst durch die stärksten Oxydationsmittel, wie rauchende Salpetersäure und Kaliumchlorat und Salzsäure, nicht quantitativ in Antimonsäure übergeführt wird und dafs nur bei sehr langer Einwirkung von Brom und Alkali eine vollständige Oxydation erreichbar ist. Bei weiteren Versuchen erhielt er Verbindungen des Typus SbX_4, nämlich ein gelbes Doppelsalz $3KClSbCl_4$ und ein hellrotes krystallinisches Sulfid Sb_2S_4. Wird bei gewöhnlicher Temperatur ein Überschufs von Schwefelwasserstoffwasser auf einmal zu einer Antimonsäurelösung gesetzt, so wird den Angaben Bunsens entsprechend reines Antimonpentasulfid gefällt. Sonst nimmt die Menge des entstehenden Pentasulfides im Vergleich zum Trisulfid zu beim Abnehmen der Temperatur und beim schnelleren Einleiten des Schwefelwasserstoffstromes. Bei steigender Menge Salzsäure nimmt die Menge des Pentasulfides bis zu einer gewissen Grenze zu und von da wieder ab. Leichter werden die Antimonsäurelösungen reduziert, wenn Chromoxydsalze zugegen sind; es wird dann unter gewissen Versuchsbedingungen reines Trisulfid erhalten. *Rosenheim.*

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Lösungen der Arsen-, Antimon- und Tellursäure, von B. Brauner. (*Journ. Chem. Soc.* [1895] **57**, 527—548.)

Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Antimonsäurelösungen entsteht zuerst eine kolloïdale Form des Pentasulfides, vielleicht die Verbindung H_3SbS_4. Wird Antimonsäure in einer stark salzsäure- oder schwefelsäurehaltigen Lösung mit Schwefelwasserstoff erhitzt, so wird direkt Antimonpentasulfid gefällt. Tellursäure ist in ihrem Verhalten der Arsensäure ähnlicher als der Antimonsäure, bildet aber wie letztere keine Oxysulfoverbindungen. Zum Unterschied von beiden wird bei ihr durch Schwefelwasserstoff ein Gemisch von freiem Tellur und freiem Schwefel gefällt. Antimonpentasulfid wird sowohl durch Erwärmung auf 220° wie durch Sonnenlicht und durch Erhitzen in Wasser auf 98° in schwarzes krystallinisches Trisulfid und freien Schwefel zersetzt. *Rosenheim.*

Der Wechsel im elektrischen Widerstande des Wismuts beim Abkühlen bis zur Temperatur der flüssigen Luft, von J. Dewar und J. A. Fleming. (*Phil. Mag.* [1895] **40**, 303—311.)

Nach früheren Versuchen der Verf. vermindern alle Metalle beim Abkühlen bis zum absoluten Nullpunkte ihren elektrischen Widerstand bis gegen Null. Beim Wismut jedoch nimmt, wie jetzt gezeigt wird, der Widerstand beim Abkühlen anfangs zwar auch ab, um dann aber von einer Temperatur zwischen 0° und 100° an wieder zu steigen. Der Wendepunkt ist vorläufig noch nicht konstant gefunden worden, da er, wie Versuche mit verschiedenen Proben reinen Wismuts gezeigt haben, sehr stark von äufserst geringen Beimengungen beeinflufst wird. *Rosenheim.*

Über die Einwirkung von Stickstoffperoxyd und Luft auf Wismuttrichlorid, von V. Thomas. (*Compt. rend.* **122**, 611).

Beim Überleiten von Stickstoffperoxyd über Wismuttrichlorid bildet sich in der Kälte ein schön gelbgefärbter Körper von der Zusammensetzung $BiCl_3NO_2$ An der Luft und durch Wasser wird er sofort zersetzt. — Läfst man das Stickstoffperoxyd in der Wärme auf Wismuttrichlorid einwirken, so treten nur die oxydierenden Eigenschaften der ersteren hervor, und es bildet sich, gerade wie beim Erhitzen der Chloride an der Luft, das Oxychlorid BiOCl. *E. Thiele.*

Einwirkung der Luft und des Stickstoffperoxydes auf Halogenverbindungen des Wismuts, von V. Thomas. (*Compt. rend.* **122**, 1060.)

Wismuttribromid in Luft- oder Stickstoffperoxydatmosphäre erhitzt, zersetzte sich unter Bildung des Oxybromürs BiOBr. Das Oxyjodid konnte durch Einwirkung von NO_2 auf das Wismutjodid nicht erhaltenwerden, wohl aber beim vorsichtigen Erhitzen des letzteren an der Luft. In gleicher Weise bildet sich das Oxychlorid durch Einwirkung von Luft oder NO_2 auf das Wismutbichlorid. *E. Thiele.*

Über Wismutbichlorid, von V. Thomas. (*Bull. Soc. Chim.* [3] **15**, 758.)

Durch begrenzte Einwirkung von Chlor auf Wismut erhält man das Wismutbichlorid als krystallinischen schwarzen Körper, der bei 300° noch nicht schmilzt. Das Bichlorid $BiCl_2$ wird durch Säuren sofort in Trichlorid und metallisches Wismut zerlegt. Mit Wasser entsteht Oxychlorid und Wismut. Beim Erhitzen an der Luft und in einer Atmosphäre von Stickstoffoxyd bildet sich ebenfalls Oxychlorid. *E. Thiele.*

Einwirkung der Luft und des Stickstoffperoxyds auf die Halogenverbindungen des Wismuts, von V. Thomas. (*Bull. Soc. Chim.* [3] **15**, 760.)

Durch Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf: 1. Wismuttrichlorid in der Kälte: die Verbindung $BiCl_3NO_2$, in der Wärme: das Oxychlorid BiOCl. 2. Wismuttribromid, bei gewöhnlicher Temperatur: das Oxybromid BiOBr. 3. Wismuttrijodid, bei gewöhnlicher Temperatur: das Oxyd Bi_2O_3. Durch Einwirkung von Luft entstehen schon bei gewöhnlicher Temperatur die Oxyhalogenide, resp. aus Trijodid das Oxyd. *E. Thiele.*

Über kohlenstoffhaltiges Vanadium und Vanadiumkarbid, von Henri Moissan. (*Compt. rend.* **122**, 1297.)

Vanadinhaltige Rückstände wurden auf Vanadinsäure in der Weise verarbeitet, dafs man sie mit Salpetersäure digerierte, zur Trockne verdampfte,

den Rückstand mit Wasser aufnahm, das Filtrat wiederum eindampfte, und den Rückstand vielfach mit Ammoniak behandelte. Das so erhaltene Ammoniumvanadat wurde mit Salpetersäure zur Trockne verdampft, erhitzt und die Vanadinsäure durch Überführung in Vanadylchlorid gereinigt und letzteres durch Wasser zersetzt. — Die gut getrocknete reine Vanadinsäure wird im Verhältnis von 182 : 60 mit Zuckerkohle gemischt, und im elektrischen Ofen 5 Minuten bei einem Strom vom 900 Ampère und 50 Volt erhitzt. Die so erhaltene Schmelze enthielt 10—16 % Kohlenstoff. Durch Mischen mit Vanadinsäure und nochmaliges Erhitzen im elektrischen Ofen läfst sich der Kohlenstoffgehalt nur schwer vermindern, da die Vanadinsäure zu leicht verflüchtigt wird. Aufserdem bereitet die starke Affinität des erhitzten Vanadiums zum Stickstoff grofse Schwierigkeiten bei der Reindarstellung des ersteren. Man mufs daher in einer Wasserstoffatmosphäre arbeiten. Durch sehr rasches intensives Erhitzen des Gemisches und lebhafte Wasserstoffzufuhr gelang es, den Kohlenstoffgehalt auf 4.4 % herabzudrücken. Das so dargestellte Vanadium besitzt eine weifse Farbe, hat glänzenden metallischen Bruch und verändert sich nicht an der Luft. Das spezifische Gewicht ist 5.8 bei 20°. Es verbrennt bei Rotglut im Sauerstoff und Chlor und verbindet sich leicht mit Stickstoff. Salzsäure wirkt weder in der Kälte noch in der Wärme ein, kochende konzentrierte Schwefelsäure greift nur langsam an.

Wird die Mischung des Vanadinsäureanhydrids mit Kohle länger als 5 Minuten im elektrischen Ofen erhitzt, so bildet sich ein Vanadiumkarbid, das bei etwas höherer Temperatur als das Molybdän schmilzt und sich dabei verflüchtigt. Es hat metallisches Aussehen, krystallisiert in schönen glänzenden Kryställchen, ritzt Quarz mit Leichtigkeit und hat das spezifische Gewicht 5.36. Chlor greift bei über 500° an, in Sauerstoff verbrennt es bei Rotglut, ebenso wirken Stickstoff und Ammoniak bei Rotglut ein. Salzsäure und Schwefelsäure greifen nicht an, wohl aber Salpetersäure schon in der Kälte. Die Analyse ergab die Zusammensetzung CVa.

Man erhält leicht Legierungen des Vanadiums, wenn man der zu erhitzenden Mischung des Vanadinsäureanhydrids mit Kohle die Oxyde von Eisen, Kupfer oder Aluminium zusetzt. Mit Silber liefs sich keine Legierung erhalten. — In der Gesamtheit seiner Eigenschaften scheint das Vanadium den Metalloïden näher zu stehen als den Metallen; das Karbid entspricht in der Zusammensetzung den Karbiden von Titan und Zirkon und kommt denselben auch in seinen Eigenschaften nahe. *E. Thiele.*

Gruppe VI. Sauerstoff und Analoga.

Über den Dampfdruck des Sauerstoffs, von Th. Estreicher. (*Phil. Mag.* [1895] **40**, 454—463.

Über die Rotation und Dispersion des flüssigen Sauerstoffs und das Absorptionsspektrum der flüssigen Luft, von Liveing und Dewar. (*Phil. Mag.* [1895] **40**, 268—272).

Bestimmungen der Brechungskoëffizienten des flüssigen Sauerstoffes nach der Methode von Wiedemann ergaben

für $\lambda = 4416$ $n = 1.2249$
$\lambda = 6438$ $n = 1.2211$
$\lambda = 5300$ $n = 1.2219$
$\lambda = 6705$ $n = 1.2210$
$\lambda = 5892$ $n = 1.2214$

Hieraus wurden unter Annahme des spezifischen Gewichts des Sauerstoffs = 1.137 und von $n = 1.222$ (für grünes Licht) die Brechungskonstanten nach der n- und nach der n_2-Formel = 0.1953 bezw. 0.1242, während MASCART für gasförmigen Sauerstoff 0.1895 bezw. 0.1263 gefunden hat. Ebenso erwies sich auch die Dispersion für beide Aggregatzustände als annähernd gleich. — Weitere Versuche zeigten, dafs die Absorption des rotgelben Lichtes in flüssigem Sauerstoffe viel stärker ist als in einer entsprechend dickeren Luftschicht und dafs diese den Beobachtungen JANSSEN's entsprechend proportional dem Quadrate der Dichte des Sauerstoffs zunimmt. *Rosenheim.*

Über die spezifische Wärme des Schwefels im zähflüssigen Zustande, von J. DUSSY. (*Compt. rend.* **123**, 305.)

Für die spezifische Wärme des geschmolzenen Schwefels ergaben sich folgende Werte:

160—201°,	160—232°,	160—264°,	201—232°,	232—264°
0.279	0.300	0.300	0.331	0.324.

Beim Erwärmen von Schwefel auf eine Temperatur nicht unter 157° und nicht über 175° erstarrt der Schwefel schnell und nimmt dann eine glafsartige Struktur an, eine Modifikation, die bisher noch nicht beachtet zu sein scheint und aufserordentliche Ähnlichkeit mit dem glasartigen Selen besitzt. *E. Thiele.*

Über das Molekulargewicht des Schwefels, von W. R. ORNDORFF und G. L. TERRASSÉ. (*Amer. Chem. Journ.* 18, 173.)

Verf. haben eine Reihe von Molekulargewichtsbestimmungen des Schwefels nach der Siedepunkts- und Gefrierpunktsmethode ausgeführt, und gelangen dabei zu folgenden Resultaten: 1. Das Molekulargewicht des Schwefels in Lösungen von Schwefelkohlenstoff, Benzol und Toluol, deren Siedepunkte unterhalb des Schmelzpunktes des Schwefels liegen, ist 288 = S_9. 2. In Lösungen von Metaxylol, Phenol, Phenetol und Naphtalin, deren Siedepunkte höher als der Schmelzpunkt des Schwefels liegen, ergab sich ein Molekulargewicht von 256 = S_8. 3. In Lösung von Chlorschwefel wurde ein Molekulargewicht von 64 = S_2 gefunden. 4. Nach der Gefrierpunktsmethode wurden Lösungen von Naphtalin und Diphenyl untersucht. Erstere zeigte ein Molekulargewicht von 224 = S_7, während in letzterer das Molekulargewicht 256 = S_8 war. 5. Rhombischer und monokliner Schwefel zeigen in Lösung das gleiche Molekulargewicht, denn aus Schwefelkohlenstofflösung krystallisiert nur rhombischer, aus Toluol und Benzollösung nur monokliner Schwefel, während beide Lösungen das Molekulargewicht 288 = S_9 ergaben. *E. Thiele.*

Natürlicher Schwefel in Michigan, von W. H. SCHERZER. (*Amer. Journ. Sc.* (*Sill.*) [3] 1895 **50**, 246—248.)

Über die durch geschmolzene Salze erzeugten Spektren der Metalloïde, von A. DE GRAMONT. (*Compt. rend.* **122**, 1326.)

Verf. hat seine Untersuchung (s. *Diese Zeitschr.* **12**, 63 Ref., 407 Ref.) fortgesetzt und das Spektrum des Schwefels in Sulfiden, Sulfaten und anderen

schwefelhaltigen Körpern untersucht. Es ergab sich, dafs durch die Einwirkung des elektrischen Funkens auf die geschmolzenen Verbindungen vollständige Dissoziation eintritt, denn das Spektrum des Schwefels war dasselbe, ob nun die Beobachtungen mit geschmolzenen Schwefelverbindungen, mit geschmolzenem Schwefel, oder mit in HITTORF'schen Röhren eingeschlossenem Schwefel ausgeführt wurden. *E. Thiele.*

Über die Einwirkung hoher Temperaturen auf verschiedene Sulfide, von A. MOURLOT. (*Compt. rend.* **123**, 54.)

Verf. hat mit Hilfe des elektrischen Ofens die Sulfide von Blei, Antimon, Zink, Kadmium und Aluminium in krystallinische Form übergeführt. Durch intensives Erhitzen werden die Sulfide von Blei und Antimon zu Metall reduziert. *E. Thiele.*

Über die Einwirkung einiger wasserstoffhaltiger Körper auf Sulfurylchlorid, von A. BESSON. (*Compt. rend.* **122**, 467.)

Schwefelwasserstoff reagiert mit Sulfurylchlorid in der Kälte in geschlossenen Röhren nach der Gleichung: $SO_2Cl_2 + H_2 5 = 2HCl + SO_2 + S$. Beim Erhitzen verläuft die Reaktion unter Bildung von Chlorschwefel:

$$SO_2Cl_2 + 2H_2S = 2H_2O + S_2Cl_2 + S.$$

Brom- und Jodwasserstoff geben schweflige Säure und Chlorwasserstoffsäure unter Abscheidung von Brom- resp. Jod-Phosphor, nicht unter Abscheidung von Schwefelphosphor und Bildung von Phosphorsäure. *E. Thiele.*

Über Bildung von Schwefelsäure durch direkte Oxydation von schwefliger Säure mit Luft bei der Kupfervitrioldarstellung, von G. FRIESE. (*Chem. Ind.* [1895] **18**, 136—139.)

Vielfach variierte Versuchsreihen, bei denen schweflige Säure teils mit Luft gemischt, teils rein bei verschiedenen Temperaturen in Kupfervitriollösungen oder über feuchte Kupferasche geleitet wurde, ergaben, dafs hierbei eine leichte und technisch brauchbare Methode zur Überführung der schwefligen Säure in Schwefelsäure nicht gefunden werden konnte. Dagegen wurde durch Einleiten von schwefliger Säure in erwärmte Kupfervitriollösung eine reiche Ausbeute des braunen schwefligsauren Kupferoxydoxyduls erhalten. *Rosenheim.*

Die elektrischen Eigenschaften des Selens, von S. BIDWOLL. (*Phil. Mag.* [1895] **40**, 233—256.)

Von den zahlreichen Einzelbeobachtungen dieser Arbeit, die im Original einzusehen sind, ist die folgende hervorzuheben: Die Leitfähigkeit des krystallinischen Selens hängt vor allem von seinem Gehalt an beigemengten Metallseleniden ab. Die Selenide leiten elektrolytisch und die Einwirkung des Lichtes auf das Anwachsen der Leitfähigkeit beruht darauf, dafs es die chemische Verbindung des Selens mit den beigemengten Metallen herbeiführt.

Rosenheim.

Über die Darstellung der Selensäure, von R. METZNER. (*Compt. rend.* **213**, 236.)

Selenige Säure wird durch Kaliumpermanganat oxydiert. *E. Thiele.*

Über die Reduktion der Selensäure durch Bromkalium in saurer Lösung, von F. A. GOOCH und W. S. SCOVILLE. (*Chem. News.* **73**, 285; s. *Diese Zeitschr.* **10**, 256.)

Über das Atomgewicht des Tellurs, von B. BRAUNER. (*Journ. Chem. Soc.* [1895] **67**, 549—541.)

Die früheren Atomgewichtsbestimmungen des Tellurs durch den Verf. hatten den Wert 127.71 ergeben, während das periodische System ein kleineres Gewicht als das des Jodes zwischen 123 und 125 verlangen würde. Neuerdings angestellte Versuche und Äquivalentbestimmungen im Natriumsulfotellurat haben nun zwar zu keinen anderen Resultaten geführt; doch bestärken verschiedene Beobachtungen den Verf. in der Ansicht, dafs das Tellur kein einfacher Körper, sondern eine Legierung des eigentlichen Tellurs = 125.4 oder 122.7 und eines unbekannten Elementes, Tetrargon = 130 oder 132.7 (nach LECOQ DE BOISBAUDRAU, *Diese Zeitschr.* **9**, 438, Ref.) sei. (Vgl. *Diese Zeitschr.* **10**, 189—221.) *Rosenheim.*

Über die Darstellung von reinem Chrom und Chromkarbiden, von HENRY MOISSAN. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **8**, 559; s. *Diese Zeitschr.* **7**, 362 Ref.)

Über die Fällung des Chromhydroxyds, von H. E. PATTEU. (*Amer. Chem. Journ.* **18**, 608.)

Verf. sucht die Frage zu entscheiden, ob der bei Fällung von Chromhydroxyd in Gegenwart von Schwefelsäure dem Chromhydroxyd eigentümliche Gehalt an Schwefelsäure nur einer mechanischen Adhäsion zuzuschreiben ist, oder ob demselben chemische Verbindungen zu Grunde liegen. Die Untersuchungen machen die letztere Annahme wahrscheinlich. *E. Thiele.*

Über ein krystallisiertes Doppelkarbonat des zweiwertigen Chroms mit Ammoniak, von GEORGES BAUGÉ. (*Compt. rend.* **122**, 474.)

Durch Einwirkung von Ammoniumkarbonatlösung und Kohlensäure auf Chromoacetat unter sorgfältigem Luftausschlufs, fällt das Doppelkarbonat als gelbes krystallinisches Pulver aus. Der Körper wird an feuchter Luft sofort oxydiert unter Abgabe von Ammoniak. Schwefelwasserstoff giebt unterhalb der Rotglut Chromsesquisulfid. In verdünnten Säuren löst sich das Salz bei Luftabschlufs. Die Analyse ergab die Formel: $CO_3CrCO_3(NH_4)_2H_2O$.

E. Thiele.

Über eine neue Säure des Chroms, das Sulfochromihydrat, von A. RECOURA. (*Bull. Soc. Chim.* [3] **15**, 315).

Verf. hat die schon vor einiger Zeit (s. *Diese Zeitschrift* **10**, 306, Ref.) besprochenen Polychromschwefelsäuren näher untersucht. Man stellt dieselben dar, indem man eine Lösung von 1 Molekül Chromisulfat mit 4.5 resp. 6 Molekülen Schwefelsäure auf dem Wasserbade eindunstet. Schliefslich wird die syrupöse Flüssigkeit 2 Tage bei 115° getrocknet und man erhält so die Chromschwefelsäuren in Form glasartiger flaschengrüner Massen. Sie lösen sich in Wasser mit schwach grünlicher opalescierender Farbe; diese Lösung koaguliert nach längerem Stehen. Durch Erwärmen auf 100° koaguliert sie sofort. Säuren fällen grünliche gelatinöse Flocken. Alle Metallsalze, mit Ausnahme des Quecksilberchlorids, selbst die Lösungen von Kaliumsalzen geben mit den Polychromsulfosäuren Niederschläge. Näher untersucht wurden diese Metallverbindungen der Chromtetrasulfosäure, welche als Salze des Sulfochromihydrats aufzufassen sind. Die mit Kupferchlorid und Kaliumchlorid (je 1 Molekül auf 1 Molekül Chromtetrasulfosäure) erhaltenen Niederschläge zeigten nach der Analyse die Formeln: $(SO_3)_4Cr_2O_3.CuO$, $(SO_3)_4Cr_2O_3.K_2O$.

Die gleichen Verbindungen entstehen mit den Chromo-penta- und -hexasulfosäuren, indem die entsprechenden Moleküle Schwefelsäure frei werden. Diese Verbindungen sind vollständig unlöslich. Die denselben zu Grunde liegende Säure wird erhalten, wenn man die feste Chromotetrasulfosäure bis zur Gewichtskonstanz auf 140—150° erhitzt. Sie verliert dabei 3 Moleküle Wasser, und es bleibt ein graues Pulver zurück, das die Zusammensetzung $(SO_3)_4Cr_2O_2(OH_2) + aq$ hat. Seine Lösung in Wasser zeigt die gleichen Eigenschaften wie die Chromopolyschwefelsäuren. Dieses Sulfochromihydrat entspricht in seiner Zusammensetzung dem Chromihydrat $Cr_2O_2(OH)_2$ und seine Salze sind daher als Sulfochromite aufzufassen. Sie sind isomer mit den Chromosulfaten: $(SO_3)_4Cr_2O_2(OH)_2 = Cr_2(SO_4)_4H_2$, aber sie unterscheiden sich dadurch charakteristisch, das letztere leicht löslich sind, während selbst die Alkalisulfochromite unlöslich sind. *F. Thiele.*

Über das Molybdänalmagam und einige Eigenschaften der metallischen Molybdäns, von J. FÉRÉE. (*Compt. rend.* **122**, 733.)

Verf. hat wie früher (s. *Diese Zeitschr.* **13**, 379 Ref.) das Amalgam des durch Elektrolyse von Chromsäure mit Quecksilber als negative Elektrode erhalten. Das in gleicher Weise aus Molybdänsäure dargestellte Molybdänamalgan nach dem Abpressen des überschüssigen Quecksilbers $MoHg_9$. Durch stärkeres Abpressen kann man weiter die Amalgame $MoHg_2$ und Mo_2Hg_3 erhalten. — Das aus dem Amalgam durch Verdampfen des Quecksilbers dargestellte Molybdänmetall zeigt sich aufserordentlich reaktionsfähig. An der Luft verbrennt es schon bei gewöhnlicher Temperatur, beim Erwärmen in Stickstoffdioxyd, und absorbiert dabei heftig Sauerstoff und Stickstoff. *E. Thiele.*

Über Molybdänbronzen, von A. STAVENHAGEN und E. ENGELS. (*Ber. deutsch. Chem. Ges.* [1895] **28**, 2280—2281.)

Beim Durchleiten eines Stromes von 8.5 Ampère und 4.9 Volt durch eine Schmelze von $3Na_2O7MO_3$ wurden an der Kathode indigblaue metallglänzende quadratische Säulen einer Molybdänbronze von der Zusammensetzung $Na_2Mo_5O_{15}$ erhalten. *Rosenheim.*

Über den Molybdänit und die Darstellung von Molybdän aus diesem Mineral, von M. GUICHARD. (*Compt. rend.* **122**, 1270.)

Die Analyse eines aus Norwegen stammenden Molybdänits ergab einen geringen Selengehalt. — Bei intensivem Erhitzen des in einer Kohlenröhre befindlichen Minerals im elektrischen Ofen schmolz dasselbe unter Zersetzung. Der Schwefel verbrannte vollkommen und die zurückbleibende Schmelze enthielt neben Eisen und Kohlenstoff ungefähr 92 % Molybdän. Diese leichte Darstellung des Molybdäns hat vielleicht für die Eisentechnik eine gewisse Bedeutung. *E. Thiele.*

Über das Atomgewicht des Wolframs, von R. SCHNEIDER. (*Journ. pr. Chem.* **53**, 288.)

Verf. bespricht die Atomgewichtsbestimmungen des Wolframs, welche kürzlich von M. E. PENNINGTON und E. E. SMITH (s. *Diese Zeitschr.* 8, 198) und E. F. SMITH und E. D. DESI (*Diese Zeitschr.* 8, 205) ausgeführt worden sind

und die als Durchschnitt die Zahl 184.8, also um 0.8 gröfser als das gewöhnlich angenommene Atomgewicht, ergeben hatten. Gegen diese Zahl wendet sich Verf., der schon im Jahre 1850 Atomgewichtsbestimmungen des Wolframs ausgeführt hatte, welche übereinstimmend mit den Resultaten anderer Forscher (MARCHAND, *Ann. Chem.* 77, 261; DUMAS, *Compt. rend.* 45, 709) die Zahl 184 ergeben hatten. — Verf. weist den obengenannten Forschern eine Reihe möglicher Fehlerquellen nach und beschreibt dann neue Bestimmungen, zu welchen das gleiche Material, mit dem die früheren Bestimmungen ausgeführt waren, nach neuer sorgfältiger Reinigung benutzt wurde. Die Methoden waren, wie die von E. F. SMITH angewandten, einerseits Reduktion der Wolframsäure zu Metall durch Erhitzen im Wasserstoffstrom, andererseits Oxydation des Metalles zu Wolframsäure durch Erhitzen an der Luft. Im Mittel ergab sich wieder der Wert 184.01. Verf. findet also zunächst keine Berechtigung, das von PENNINGTON, SMITH und DESI gefundene höhere Atomgewicht als das richtige anzunehmen. *E. Thiele.*

Beiträge zum Studium des analytischen Charakters der Wolframverbindungen, von E. DEFACQZ. (*Compt. rend.* **123**, 308.)

Verf. hat die Farbreaktionen der Wolframsäure mit verschiedenen Phenolen, Chinonen und Alkaloïden untersucht. Besonders die Reaktionen mit Phenol und Hydrochinon sind sehr charakteristisch und scharf, so dafs mit Hilfe von Hydrochinon noch $^1/_{500}$ mg Wolframsäure nachzuweisen ist. Jedenfalls ergiebt die Reaktion eine bedeutend intensivere Färbung als die blaue Farbe, welche entsteht, wenn in eine angesäuerte Wolframatlösung Zink oder Aluminiummetall gebracht wird. *E. Thiele.*

Über die Einwirkung des Ammoniaks auf Kalium- und Natrium-parawolframat, von L. A. HALLOPEAU. (*Compt. rend.* **123**, 180.)

Verf. hat folgende krystallisierte Verbindungen erhalten:

$12\,WoO_3,\ 5(^1/_2[NH_4]_2O + ^1/_2 K_2O) + 11\,H_2O.$
$12\,WoO_3.\ 4(NH_4)_2O,\ Na_2O + 14\,H_2O.$
$12\,WoO_3.\ 3(NH_4)_2O.\ 2\,Na_2O + 15\,H_2O.$
$16\,WoO_3.\ 3(NH_4)_2O,\ 3\,Na_2O + 22\,H_2O.$ *E. Thiele.*

Studien über Wolfram, von HENRI MOISSAN. (*Compt. rend.* **123**, 13.)

Im Verfolg seiner Untersuchungen beschreibt Verfasser die Darstellung und Eigenschaften des reinen Wolframmetalls. Dasselbe wird dargestellt durch 10 Minuten lange Einwirkung eines elektrischen Bogens von 900 Ampères und 50 Volts auf ein Gemisch von 800 g reiner Wolframsäure und 80 g Zuckerkohle. Die inneren Teile der erkalteten Schmelze zeigen eine poröse Struktur und sind frei von Kohlenstoff. Das Metall läfst sich gut schmieden und nimmt beim Erhitzen mit Kohlenstoff denselben leicht auf. Es ist ziemlich weich und ritzt nicht einmal Glas, während das Karbid Rubin angreift. Reines Wolfram ist noch schwerer schmelzbar als Chrom und Molybdän. Das spez. Gew. ist 18.7. Magnetische Eigenschaften hat das Metall nicht. — Bezüglich der chemischen Eigenschaften ist zu erwähnen, dafs Wolfram sich bei Rotglut nicht mit Stickstoff vereinigt. Mit Silicium und Bor bildet es metallische

krystallinische Verbindungen, die Rubin mit Leichtigkeit ritzen. Von feuchter Luft wird das geschmolzene Metall nur merklich angegriffen, wenn Kohlensäure zugegen ist. Oxydationsmittel wirken in der Hitze sehr energisch. — Läfst man den elektrischen Flammenbogen länger einwirken, als wie oben angegeben, so bildet sich das Karbid CWo_2. Es ist ein grauer, metallischer, äufserst harter Körper vom spez. Gew. 16.06. Die chemischen Eigenschaften sind fast die gleichen, wie die des reinen Metalls. *E. Thiele.*

Studien über Wolfram, von HENRI MOISSAN. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **8**, 570.) (S. das vorstehende Ref.)

Darstellung und Eigenschaften des Urans, von HENRI MOISSAN. (*Compt. rend.* **122**, 1088).

Das metallische Uran wurde zuerst von PÉLIGOT (*Ann. Chim. Phys.* [1844] **12**, 549) durch Reduktion des Chlorides durch Kalium in einem Platintiegel dargestellt. Später modifizierte ZIMMERMANN (*Ann. Chem. Pharm.* **216**, 1) das Verfahren, indem er Natrium zur Reduktion verwandte. Das Uran wurde so als graues Pulver erhalten, in welchem sich wenig Metallflitter zeigten, die beim Schmelzen des Pulvers durch die intensive Reactionswärme entstanden waren. Doch enthielten diese Proben immer bis zu 2 % Verunreinigungen, besonders Eisen und Natrium und Stickstoff. — Da das als Ausgangsprodukt verwandte Uranchlorid ein sehr hygroskopischer und ziemlich unbeständiger Körper ist, glaubte Verf. bessere Resultate zu erzielen bei Anwendung des Doppelsalzes UCl_4, 2 NaCl. Dieses Salz entsteht beim Überleiten der Uranchloriddämpfe über Chlornatrium, schmilzt bei 390°, ist wenig hygroskopisch und durchaus beständig. Dasselbe läfst sich nun leicht reduzieren, indem es nach der alten Methode mit Natrium (am besten in einem fest verschlossenen dickwandigen Eisentiegel) erhitzt wird, oder indem man das geschmolzene Salz in einer Wasserstoffatmosphäre elektrolysiert. Im elektrischen Ofen läfst sich das Uran ebenfalls darstellen, wenn ein Gemisch von 500 g U_3O_8 und 40 g Zuckerkohle in einem Kohletiegel unter einem Strom von 800 Amp. und 45 Volt 7—8 Minuten bei sorgfältigem Luftabschlufs erhitzt wird. Bei längerer Dauer des Erhitzens bildet sich leicht das Karbid.

Das reine Uran besitzt eine silberweifse Farbe; das durch Elektrolyse des geschmolzenen Doppelchlorides dargestellte Metall bildet deutlich Krystalle. Es kann leicht geschmiedet werden, ist nicht magnetisch und ritzt nicht Glas. Beim Erhitzen mit Kohle läfst es sich leicht cementieren. Im elektrischen Ofen ist es leichter flüchtig als Eisen. — Am reinsten war eine mit Hilfe des elektrischen Ofens dargestellte Probe, welche nach der Analyse 99.52 % Uran enthielt. Fluor wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter intensiver Flammenerscheinung ein, Chlor, Brom, Jod beim Erwärmen auf 180°, resp. 210° und 260°. Die Halogensäuren verbinden sich mit dem Metall bei Rotglut. Im Sauerstoff verbrennt das feingepulverte Metall bei 170°, bei etwas höherer Temperatur wirkt Schwefel und Selen ein. Eine sehr grofse Verwandtschaft zeigt das Uran zum Stickstoff, mit dem es sich beim Erhitzen auf 1000° unter Bildung eines gelben Azotates verbindet. Wasser wird durch feinverteiltes Uran bei 100° versetzt. Im ganzen steht das Uran in seinen chemischen

und physikalischen Eigenschaften dem Eisen sehr nahe, unterscheidet sich jedoch charakteristisch von diesem durch die Bildung des Azotates und das Fehlen der magnetischen Eigenschaften. *E. Thiele.*

Thermochemische Untersuchungen der Uranverbindungen, von J. ALOY. (*Compt. rend.* 122, 1541).

Verf. hat die Lösungs- und Bildungswärmen der hauptsächlichsten Uranylverbindungen bestimmt. *E. Thiele.*

Über die Einwirkung des Lichtes auf einige organische Säuren bei Gegenwart von Uransalzen, von H. FAY. (*Amer. Chem. Journ.* 81, 269).

Aus Essigsäure, Propionsäure und Isobuttersäure werden unter Abspaltung von Kohlendioxyd die entsprechenden Kohlenwasserstoffe gebildet. *E. Thiele.*

Über die Temperatur der durch Reibung mit Uran erzeugten Funken, von A. CHESNEAU. (*Compt. rend.* 122, 471.)

MOISSAN hat gezeigt, daſs beim Reiben oder Schlagen von Uran mit harten Körpern glänzende Funken entstehen, die durch Verbrennen der erhitzten Partikelchen des Urans erzeugt werden. Diese Funken entzünden Gas und leicht brennbare Körper, wie Watte und Alkohol. Verf. schätzt danach die Temperatur auf über 1000°. *E. Thiele.*

Gruppe VII. Halogene.

Verfahren zur Darstellung des Chlors durch Einwirkung von Salpetersäure auf Salzsäure, von ALSBERGE. (*Mon. scient.* [4] 10, 355.)

Das Verfahren beruht auf der Einwirkung von gasförmiger Salpetersäure auf gasförmige Salzsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure, welcher Umsetzung folgendes Schema zu Grunde liegt:

$$1)\ 3HCl + NO_3H = NOCl + Cl_2 + 2H_2O.$$
$$2)\ NOCl + Cl_2 + SO_4H_2 = NO_2HSO_3 + HCl + Cl_2.$$

Das übrigbleibende Gemisch der nitrosen Schwefelsäure mit Salzsäure wird mit einer entsprechenden Menge Salpetersäure versetzt, wodurch die noch vorhandene Salzsäure in freiwerdendes Chlor übergeht, während die zurückbleibende nitrose Säure in einem gewöhnlichen Denitrierungsapparat behandelt wird. Die entstehenden salpetrigsauren Gase werden dann durch Luft und Wasser in Salpetersäure verwandelt und diese von neuem in den Prozeſs eingeführt. *E. Thiele.*

Über den Ersatz von Chlor durch Brom und Jod in Chloriden der Metalle und Metalloïde, von H. LLOYD SNAPE. (*Chem. News* 74, 27.)

Chlorschwefel und Arsentrichlorid werden beim Erhitzen mit Bromkalium im geschlossenen Rohre teilweise in die Bromide übergeführt. Kohlenstofftetrachlorid und Phosphortrichlorid werden nicht angegriffen. Antimontrichlorid wird nur teilweise in Bromid übergeführt. Jodkalium wirkt auf Phosphor- und Antimontrichlorid leicht unter Bildung der Jodide ein. Kohlenstofftetrachlorid und Schwefelmonochlorid werden durch Jodkalium zersetzt unter Bildung von Jod und Kohlenstoff resp. Schwefel. *E. Thiele.*

Übersicht aller Verfahren zur Gewinnung von Chlor und Salzsäure, die unabhängig vom Leblanc-Soda-Prozeſs sind, von NICOD. CARO. (*Mon. scient.* [4] **10**, 485, 657.)

Die speziell für die anorganische Technik sehr interessante Zusammenstellung läſst sich im Auszug kaum wiedergeben. *E. Thiele.*

Über ein Verfahren zur Gewinnung von Salzsäure, von OTTO N. WITT. (*Bull. Soc. ind. Mulhouse* **65** [1895], 321—323.)

Um die aus dem Karbonationsprozeſs des SALVAY'schen Sodaverfahrens hervorgehenden Laugen besser auszunützen als bisher, trocknet Verf. die chlornatrium- und chlorammoniumhaltigen Lösungen ein, erhält durch Sublimation einerseits Chlorammonium, andererseits reines Kochsalz. Ersteres wird mit syrupöser Phosphorsäure behandelt. Dabei wird zuerst die Salzsäure in Freiheit gesetzt, die in üblicher Weise aufgefangen wird; dann destilliert infolge der Zersetzung des Ammoniumphosphates wässeriges Ammoniak über und es hinterbleibt glasige Phosphorsäure, die in Wasser gelöst wieder quantitativ in den Prozeſs eingeführt wird. *Rosenheim.*

Notiz über neue Apparate. 1) **Zur Elektrolyse der Salzsäure,** von G. O. HIGLEY und B. J. HOWARD; 2) **Vakuumdestillation.** von P. C. FREER; 3) **Der Vorlesungsversuch, daſs aus 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff 2 Vol. Wasserdampf entstehen,** von P. C. FREER. (*Amer. Chem. Journ.* **18**, 584.)

Über die Darstellung der Brom- und Jodwasserstoffsäure, von J. H. KASTLE und J. H. BULLOCK. (*Amer. Chem. Journ.* **18**, 105.)

Brom wirkt, wie bekannt, auf Naphtalin substituierend unter Entwickelung von Bromwasserstoff. Verf. benutzen diese Reaktion zur Darstellung von Bromwasserstoff, indem sie Brom auf in hochsiedenden Kohlenwasserstoffen (Xylol, Kerosin) gelöstes Naphtalin einwirken lassen. In ähnlicher Weise wird die Reaktion beim Erbitzen eines Gemenges von Jod mit Kolophonium zur Erzeugung von Jodwasserstoff verwertet. (Billiger und bei Erzeugung gröſserer Mengen von Bromwasserstoff auch einfacher ist die Methode, mit Brom gesättigten Wasserstoff über glühenden Palladiumasbest zu leiten und das etwa mitgerissene Brom durch roten Phosphor zu absorbieren. D. Ref.) *E. Thiele.*

Über die Eigenschaften der flüssigen Jodwasserstoffsäure, von R. S. NORRIS und F. G. COTTRELL. (*Amer. Chem. Journ.* **18**, 96.)

Die Jodwasserstoffsäure wurde dargestellt durch Einwirkung von Wasser auf Phosphortrijodid, über Phosphorpentoyd getrocknet und durch U-Röhren geleitet, welche mit fester Kohlensäure umgeben waren. Die Jodwasserstoffsäure wurde so als farblose, in der Kältemischung erstarrende Flüssigkeit erhalten. Durch Sonnenlicht tritt leicht Zersetzung ein unter Braunfärbung und schlieſslicher Abscheidung vom festem Jod. Silber, Quecksilber, Eisen, Aluminium, Kalium und Natrium werden leicht unter Entwickelung von Wasserstoff gelöst; Zinn wirkt unter 0° nur wenig ein. Blei, Kupfer, Wismut, Cadmium, Arsen, Antimon, Zink, Thallium werden oberflächlich angegriffen, doch hört die Reaktion bald auf. Magnesium, Bor und Silicium bleiben unverändert. Metalloxyde werden leicht gelöst. — Calciumkarbonat und trockene Soda

werden nicht verändert. Schwefel reagiert langsam unter Bildung von freiem Jod und Schwefelwasserstoff. Schwefelkohlenstoff giebt eine homogene Lösung. Mit Wasser läfst sich die Jodwasserstoffsäure nicht mischen, ersteres schwimmt darauf wie Öltropfen. Flüssiges Chlor wirkt unter heftiger Reaktion, indem freies Jod und Jodtrichlorid gebildet wird. Ähnlich verhält sich Cyan. Mit flüssiger schwefliger Säure bildet sich Jod, Schwefel und Schwefelwasserstoff. Bei Einwirkung auf Alkohol und Äther wird Äthyljodid gebildet. — Gegenüber den Beobachtungen von Gore (*Phil. Mag.* [4] **29**, 541) über die flüssige Chlorwasserstoffsäure lassen sich manche Unterschiede erkennen. Diese scheint viel weniger reaktionsfähig als die gelöste gasförmige Chlorwasserstoffsäure, denn die oben angeführten Metalle und Metalloxyde werden durch flüssige Chlorwasserstoffsäure nicht angegriffen. *E. Thiele.*

Über einige Verbindungen der Jodsäure mit anderen Säuren, von P. Chrétien. (*Compt. rend.* **123**, 178.)

Verf. beschreibt die Verbindungen:

J_2O_5, $2MoO_3$, $Na_2O + H_2O$.
J_2O_5, $4MoO_3$, Na_2O.
J_2O_5, $2MoO_3$, $K_2O + H_2O$.
J_2O_5, $2MoO_3$, $(NH_4)_2O + H_2O$.
J_2O_5, $2MoO_3$, $BaO + 2H_2O$.
J_2O_5, $2MoO_3 + 2H_2O$.
$2J_2O_5$, $4WoO_3$, $2K_2O + 8H_2O$.
$18J_2O_5$, $P_2O_5 + 4H_2O$. *E. Thiele.*

Über Mangankarbid, von Henri Moissan. (*Compt. rend.* **122**, 421.)

Verf. hat das schon früher von Troost und Hautefeuille beschriebene Mangankarbid Mn_3C mit Hilfe des elektrischen Ofens dargestellt. Der Körper besitzt das spez. Gew. 6.89 und tritt mit den verschiedenen Reagentien im allgemeinen leichter in Reaktion, als die anderen Karbide. Mit Wasser zersetzt sich das Karbid, unter Bildung gleicher Teile von Wasserstoff und Methan, nach der Gleichung:

$$CMn_3 + 6H_2O = 3Mn(OH)_2 + CH_4 + H_2.$$ *E. Thiele.*

Die Reduktion der Übermangansäure durch Mangansuperoxyd, von H. N. Morse, A. J. Hopkins und M. S. Walker. (*Amer. Chem. Journ.* **18**, 401.)

Die Ergebnisse der eingehenden Arbeit werden in folgenden Sätzen zusammengefafst: 1. Übermangansäure und deren Salze werden durch frisch gefälltes Mangansuperoxyd reduziert, indem $^3/_5$ des aktiven Sauerstoffes der Übermangansäure in Freiheit treten. 2. Diesem Umstand ist die Unbeständigkeit der Kaliumpermanganatlösungen zuzuschreiben. Lösungen, die vollkommen frei von suspendiertem Superoxyd sind, zeigen eine grofse Beständigkeit, auch in diffusem Tageslicht. 3. Die nach vollständiger Reduktion der neutralen Permanganatlösung bestehende Lösung reagiert neutral, es ist also alles aus dem Permanganat herrührende Alkali an Mangan gebunden. 4. Bezüglich der Zersetzung von Mangansuperoxyd ergab sich, dafs sowohl bei Bildung desselben durch Zersetzung der neutralen Permanganatlösung als durch Einwirkung von Manganosulfat auf die Permanganatlösung das Verhältnis von Sauerstoff zu

Mangan normal, d. h. 2:1 bleibt, so lange noch Permanganat vorhanden ist. Bei Abwesenheit von Permanganat verliert das Superoxyd selbst bei gewöhnlicher Temperatur langsam Sauerstoff, der jedoch durch neue Mengen von Permanganat wieder ersetzt wird. *E. Thiele.*

Über die Natur der oxydierenden Substanz, welche bei Destillation der Lösungen von Permanganat mit Schwefelsäure im Vakuum gebildet wird, von COLIN C. FRYE. (*Chem. News* **73**, 122.)

Destilliert man eine Lösung von Permanganat und Schwefelsäure von bestimmter Konzentration im Vakuum, so scheidet das Destillat aus Jodkaliumlösung Jod ab. Verf. weist nach, dafs es höchstwahrscheinlich Ozon ist, welches sich bei der Destillation bildet. *E. Thiele.*

Gruppe VIII. Schwere Metalle.

Einwirkung des Eisens auf Lösungen salpetersaurer Salze. Allotropie und Passivität des Eisens, von J. B. SENDERENS. (*Bull. Soc. Chim.* [3] **65**, 691.)

In Fortsetzung seiner Arbeiten (s. *Diese Zeitschr.* **12**, 404 R.) untersuchte Verf. die Einwirkung von Eisen auf Silber, Kupfer und Bleinitrat. Auch hier fand sich das RICHTER'sche Gesetz nicht bestätigt. Mit Lösungen von Bleinitrat tritt keine Umsetzung ein. Weiches und hartes Eisen zeigten in ihrem Verhalten gegen Silbernitratlösung und gegen Salpetersäure grosse Unterschiede, die auf dem verschiedenen molekularen Zustand des Eisens beruhen. Weiches Eisen wird von Salpetersäure von 30→36° Bé nicht angegriffen, wenigstens hört die Einwirkung nach momentaner Thätigkeit auf. *E. Thiele.*

Die Karbide des Eisens, von F. L. GARRISON. (*Journ. Frankl. Inst.* [1895] **140**, 464—472.)

Nach einer kurzen historischen Übersicht der bisher über die Eisenkarbide bekannten Thatsachen giebt der Verf. an, dafs auf seine Veranlassung ein Schüler von ihm, J. S. DE BENNEVILLE, Eisenchrommolybdän- bezw. Eisenchromwolframlegierungen untersucht habe und dabei zwei krystallisierende Karbide der Zusammensetzung $Fe_7(CrW)_6C_4$ bezw. $Fe_7(CrMo)_6C_4$ isoliert habe. Neuerdings wurde aus einem Ferrochrom ein weiteres Karbid erhalten, das dem schon früher von BEHRENS und VAN LINGE (*Zeitschr. anal. Chem.* **1883**, 513—533) beschriebenen $Cr_2Fe_7C_3$ oder Cr_2FeC_2 ähnlich zu sein scheint. *Rosenheim.*

Über ein krystallisiertes Sesquiphosphid des Eisens, von A. GRANGER. (*Compt. rend.* **122**, 936.)

Eisenchlorid giebt, in Phosphordampf erhitzt, zunächst Eisenchlorür und bildet dann das Sesquiphosphid Fe_2P_3, das in kleinen grauen Kryställchen zurückbleibt. Die Verbindung ist sehr beständig und wird selbst von Königswasser nicht angegriffen. Chlor wirkt erst bei Rotglut ein. *E. Thiele.*

Über eine neue Bildungsweise der Nitroprussiate, von C. MARIE und R. MARQUIS. (*Compt. rend.* **122**, 473.)

Verf. erhalten die Nitroprussiate durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Ferricyanide. Die salpetrige Säure wird durch Umsetzung von Stickstoffnatrium mit Kohlensäure gewonnen. Da nun das dabei gebildete Natriumkarbonat auf das Nitroprussidnatrium unter Rückbildung von Ferrocyannatrium wirkt, wird das Calciumsalz angewandt. Die Umsetzung vollzieht sich dann nach folgender Gleichung:

$$2(FeCy_6Ca_2) + 2\,NO_2Na + 3\,CO_2 + H_2O =$$
$$FeCy_5(NO)Ca + FeCy_5(NO)Na_2 + 3\,CO_3Ca + 2CNH.$$

Bestimmungen des gebildeten Cyanwasserstoffes und des kohlensauren Kalkes bestätigten die Richtigkeit der Gleichung. *E. Thiele.*

Eisen und Stahl bei Schweifshitze, von TH. WRIGHTSON. (*Proc. Roy. Soc.* **57** [1895], 351—352.)

Über den Gehalt des Gufsstahles an Phosphor und Schwefel, von SERGIUS KERN. (*Chem. News* **74**, 76.)

Die Mikro-Metallographie des Eisens, von TH. ANDREWS. (*Proc. Roy. Soc.* **58** [1895], 59—64.)

Über Borstahl, von H. MOISSAN und G. CHARPY. (*Bull. Soc. Chim.* [3] **13**, 953.) S. *Diese Zeitschr.* **9**, 440 Ref.

Über die Erzeugung von Gufsstahl in kleinen Bessemer Converters, von S. KERN. (*Chem. News* **73**, 179.)

Über cementierten Bessemer Stahl, von S. KERN. (*Chem. News* **73**, 191.)

Über das Cementieren des Stahls, von SERGIUS KERN. (*Chem. News* **74**, 5.)

Über die Härte besonders harter Stahlsorten, von F. OSMOND. (*Compt. rend.* **121**, 684.)

Wenn man eine Stahlstange, die derartig cementiert ist, dafs der Kohlenstoffgehalt von einem bis zum anderen Ende von 0.35 bis 1.7 % ansteigt, auf einer polierten Fläche mittels einer Nähnadel zu ritzen versucht, so zeigt der weichere Teil einen Strich bis zu einer Stelle, wo der Gehalt an Kohlenstoff ungefähr 0.7 % beträgt. Die weiter folgenden Partien werden nicht geritzt, bis zu einer Stelle, deren Kohlenstoffgehalt ungefähr 1.3 % ist, an welcher die Nadel wieder angreift. Unter dem Mikroskop zeigt sich, dafs dieser letztere Strich nicht fortlaufend ist, sondern häufig unterbrochen wird. Dieser Teil des Stahlstabes ist also nicht homogen, was sich auch durch einen geringen Farbenunterschied der geritzten und nicht geritzten Teile zu erkennen giebt. Auch bei Behandlung mit Salpetersäure zeigen sich gewisse Unterschiede. Der härtere der beiden Körper scheint dem Hartstahl zu entsprechen, welcher 1 % C. enthält. Die Menge des weicheren Bestandteiles wächst mit dem Kohlenstoffgehalt bis zu 1.6 %. Bei höherem Kohlenstoffgehalt scheint sich in steigenden Mengen das Karbid Fe_3C zu bilden. Das Maximum an Gehalt des weichen Bestandteiles erreicht man durch Erhitzen eines 1.57 % Kohlenstoff enthaltenden Stahlstabes auf 1000—1100° und schnelles Abkühlen. Der Stahl enthält dann ungefähr gleiche Teile des weichen und harten Körpers. Diese Mischung zeigt nur schwach magnetische Eigenschaften und ist sehr spröde. *E. Thiele.*

Über Cyannickelverbindungen, von R. VARET. (*Compt. rend.* **122**, 1123.)

Thermochemische Untersuchungen über die Doppelcyanide des Nickels mit Alkalien und alkalischen Erden. *E. Thiele.*

Über Bor-Nickel und Bor-Kobalt, von HENRI MOISSAN. (*Compt. rend.* **122**, 424.)

Die Verbindungen des Bors mit Kobalt und Nickel können durch Erhitzen der Gemische im elektrischen Ofen oder im Flammenofen in einer Wasserstoffatmosphäre erhalten werden. Die bei Überschufs von Metall erhaltenen metallischen Körper werden zerkleinert und mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Es bleiben dann die krystallinischen Borverbindungen in glänzenden, oft mehrere Millimeter langen Prismen zurück. Das spez. Gew. des Bor-Kobalts ist 7.25, das des Bor Nickels 7.39. Beide ritzen leicht Quarz und sind magnetisch. In chemischer Beziehung verhalten sie sich wie die anderen Metallkarbide, sind in trockener Luft und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur beständig, werden aber von feuchter, besonders kohlensäurehaltiger Luft schnell angegriffen. Die im Flammenofen dargestellten Borverbindungen sind im allgemeinen gegen Reagentien unbeständiger, als die im elektrischen Ofen erhaltenen. *E. Thiele.*

Über die Löslichkeit von Kohlenstoff in geschmolzenem Rhodium, Iridium und Palladium, von HENRI MOISSAN. (*Compt. rend.* **123**, 16.)

Die Metalle lösen ebenso wie das Platin bei der Temperatur des elektrischen Ofens Kohlenstoff leicht auf. Beim Erstarren wird derselbe in der Form des sich aufblähenden Graphits abgeschieden. Karbide bilden die Metalle nicht. *E. Thiele.*

Über die Einwirkung von Reduktionsmitteln auf die Nitrosorutheniumverbindungen, von L. BRIZARD. (*Compt. rend.* **122**, 730.)

Durch Einwirkung von Formaldehyd und Zinnchlorür auf das Doppelsalz $RuNOCl_3$, 2KCl entsteht die Verbindung $Ru_2.NO.H_4.Cl_5$, 3KCl, resp. das Zinndoppelsalz. *E. Thiele.*

Über die Einwirkung von Reduktionsmitteln auf die Osmiumnitrosoverbindungen, von L. BRIZARD. (*Compt. rend.* **123**, 182.)

Verf. hat die Nitrosoverbindungen des Osmiums in gleicher Weise reduziert, wie die des Rutheniums (s. das vorstehende Referat). Er erhält dabei die Amidoverbindung $Os.NH_2Cl_3$, 2KCl als braunes krystallinisches Pulver. Durch Auflösen in konz. Salzsäure und Verdunsten der Lösung entsteht das Chlorhydrat $Os.NH_2Cl_3$, 2KCl, HCl. Das Amidochlorosmiat entfärbt Permanganatlösung und reduziert FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. *E. Thiele.*

Über die Trennung des Palladiums vom Platin, von P. COHN und F. FLEISSNER. (*Wiener Monatsh.* **17**, 361.)

Die Trennung beruht auf der Unlöslichkeit des Platinsalmiaks in einer konz. Lösung von Salmiak und Weingeist und der Löslichkeit des Ammoniumpalladiumchlorürs in dieser. Letzteres wird durch Behandeln der Lösung mit Salpetersäure abgeschieden. *E. Thiele.*

Über die Schmelzbarkeit von Platin in einem Kohlengebläseofen, von VICTOR MEYER. (*Chem. News* **73**, 235.)

Platin konnte in einem sehr dickwandigen Tiegel im Kohlengebläseofen zum Schmelzen gebracht werden, während eine Legierung von Platin-Iridium unverändert blieb. *E. Thiele.*

Notiz über die Bildung eines Platinpyrophosphates, von R. E. BARNETT. (*Journ. chem. Soc.* **67** [1895], 513—514).

Durch Überleiten von sublimierendem Phosphorpentoxyd im Sauerstoffstrome über Platinschwamm erhält man ein grüngelbes, in Königswasser unlösliches Pulver vom spez. Gew. 4.856, dessen Analyse zu der Formel PtP_2O_4 führt. *Rosenheim.*

Notiz über die Reduktion von Kaliumplatinchlorid, von E. SONSTADT. (*Journ. chem. Soc.* [1895] **67**, 984—985.)

Durch Erhitzen mit Quecksilber wird Kaliumplatinchlorid zu metallischem Platin reduziert unter Bildung von Sublimat oder Kalomel, je nach der angewandten Menge Quecksilber. Auch in wässerigen Lösungen des Platinsalzes wirkt Quecksilber reduzierend und kann auf diesem Wege 1 Teil des Salzes in 3 000 000 Teilen Wasser nachgewiesen werden. *Rosenheim.*

Über gemischte Halogenplatinate.

Von

A. Miolati.[1]

Eine über denselben Gegenstand vor nicht langer Zeit erschienene Arbeit von Ch. H. Herty[2] veranlaſst mich, einige Beobachtungen mitzuteilen, welche ich gelegentlich einer Untersuchung über komplexe Platinverbindungen gemacht habe.

Wie bekannt, war L. Pitkin[3] der erste, welcher gemischte Halogenplatinate darzustellen versuchte. Durch Vermischen einer wässerigen Lösung eines Moleküls Platinchlorwasserstoffsäure mit einer Lösung von zwei Molekülen Bromkalium erhielt er einen krystallinischen Niederschlag, dessen Platingehalt ziemlich gut zu der Formel $K_2PtCl_4Br_2$ stimmte. Zu einem Salze derselben Zusammensetzung gelangte er durch Lösen und Krystallisierenlassen einer Mischung von zwei Molekülen Kaliumchloroplatinat und einem von Kaliumbromoplatinat. Als er aber die Verhältnisse dieser zwei Körper zweckmäſsig änderte, erhielt er Krystallisationen, deren Zusammensetzung zwischen jenen des Kaliumchloroplatinats und des Bromoplatinats stand, so daſs er glaubte, die vollständige Reihe der Chlorobromoplatinate dargestellt zu haben.

Die einheitliche Natur dieser Salze wurde zuerst von Endemann in Zweifel gestellt. Er deutete nämlich auf die Möglichkeit hin, daſs dieselben keine definierten Verbindungen wären, sondern nur isomorphe Mischungen der Kaliumchloro- und Kaliumbromoplatinate. Um diesen Einwand zu beseitigen, unterwarf Pitkin das Salz $K_2PtCl_4Br_2$ einer fraktionierten Krystallisation, und da er fand, daſs die verschiedenen Fraktionen denselben der obigen Formel entsprechenden Platingehalt aufwiesen, so schloſs er, daſs die von

[1] Aus „*Rendiconti della R. Acc. dei Lincei*", deutsch vom Verfasser.

[2] *Journ. Amer. Chem. Soc.* (1896) **18**, 130.

[3] Ebendaselbst (1878) **1**, 472; (1879) **2**, 296 und 408.

ihm dargestellten Salze als definierte Verbindungen und nicht als isomorphe Mischungen zu betrachten wären.

Diese Schlufsfolgerung PITKIN's wurde von CH. H. HERTY[1] von neuem angezweifelt. Nachdem er gefunden hatte, dafs die Haloïddoppelsalze des Bleis und des Kaliums, sowie jene des Antimons und des Kaliums, welche mehr als ein Halogen enthalten, nichts anderes als isomorphe Mischungen der einfachen Haloïdsalze darstellten,[2] so sah er sich veranlafst, auch die Salze von PITKIN in dieser Hinsicht von neuem zu prüfen.

HERTY ging von dem Grundgedanken aus: wenn die von PITKIN erhaltenen Substanzen wirklich chemische Verbindungen wären, so sollte man erwarten, dafs sie sich auch unter einigen geringen Veränderungen in den ursprünglichen Verhältnissen der angewandten Substanzen und in ihrer Darstellungsweise bildeten. Nun erhält man aber, wenn man zu einer Platinchlorwasserstoffsäurelösung statt nur Bromkalium hinzuzusetzen, auch kleine Mengen Chlorkalium anwendet, in der Weise, dafs auf 1 Mol. Chlorplatinwasserstoffsäure im ganzen immer 2 Mol. Halogenkalium kommen, Krystalle von einer verschiedenen Zusammensetzung, welche sich derjenigen des Kaliumchloroplatinats um so mehr nähert, je mehr Chlorkalium angewandt wurde. Aufserdem erhielt man, wenn man diese verschiedenen Substanzen fraktioniert krystallisiert, Fraktionen, deren Zusammensetzung von jener der ursprünglichen Substanz verschieden ist.

Aus diesen Versuchen kommt HERTY, entgegen PITKIN, zu dem Schlufs, dafs das von ihm speziell studierte Salz $K_2PtCl_4Br_2$ und im allgemeinen die von PITKIN dargestellten Verbindungen keine definierten Substanzen sind, sondern blofs isomorphe Mischungen der zwei nur ein Halogen enthaltenden Platinate.

Die mit der gröfsten Sorgfalt ausgeführte Arbeit HERTY's, deren experimentelle Resultate sicher nicht in Zweifel gezogen werden können, hat indessen, meiner Ansicht nach, die Frage der Existenz oder Nichtexistenz der gemischten Halogenplatinate nicht gelöst. Er hat nur bewiesen, dafs sich bei der Einwirkung des Bromkaliums auf die Platinchlorwasserstoffsäure oder bei der Mischung des Chloroplatinats mit dem Bromoplatinat keine beständigen aus Platin und zwei Halogenen bestehenden, komplexen sauren Radikale bilden, und dafs dagegen eine Neigung zur Bildung der

[1] l. c.

[2] *Amer. Chem. Journ.* **15**, 81 und 357; **16**, 490.

Atomkomplexe $(PtCl_6)''$ und $(PtBr_6)''$, welche wahrscheinlich die beständigere Atomanordnung darstellen, vorhanden ist.[1]

Man konnte aber auch einen anderen Weg einschlagen, um wenigstens zu einigen dieser Verbindungen zu gelangen, einen rein chemischen, einfachen Weg, welcher Aussicht zu einem günstigen Resultat erwarten liefs. Man weifs, dafs die Salze des sogenannten bivalenten Platins, Halogene addieren, indem sie sich in Salze des tetravalenten Platins umwandeln. So giebt das Kaliumchloroplatinit, $PtCl_4K_2$ mit Chlor das Platinat $PtCl_6K_2$, das Platonitrit und das Platocyanid mit Chlor oder Brom die Salze

$$\left[Pt^{Cl_2}_{(NO_2)_4}\right]K_2,\ \left[Pt^{Br_2}_{(NO_2)_4}\right]K_2,\ \left[Pt^{Cl_2}_{(CN)_4}\right]K_2 \text{ und } \left[Pt^{Br_2}_{(CN)_4}\right]K_2.$$

In analoger Weise hätte man durch Addition von Brom zu Kaliumchloroplatinit oder von Chlor zu Kaliumbromoplatinit zu dem Salze $(PtCl_4Br_2)K_2$ und $(PtBr_4Cl_2)K_2$ gelangen sollen.

Ich habe mich darauf beschränkt, nur die erste Reaktion zu studieren, da in der zweiten aufser der Addition auch eine Verdrängung des Broms durch Chlor stattfinden könnte.

Die Ergebnisse der Versuche können folgendermafsen zusammengefafst werden: Wenn man das Kaliumchloroplatinit, sei es in fester Form, fein gepulvert und trocken, sei es mit Wasser befeuchtet oder in konzentrierter Lösung, mit Brom behandelt, so bildet sich nach und nach ein krystallinischer, orangegelber Körper, welcher filtriert, mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet, eine der Formel $K_2PtCl_4Br_2$ entsprechende oder sehr nahe Zusammensetzung aufweist. Die unten aufgeführten Analysen, für welche Produkte von

[1] Man könnte geneigt sein, anzunehmen, dafs die sauren Atomkomplexe, welche ein Metallatom und nur eine einzige Art von Halogen oder Halogengruppen [z. B. (NO_2)] enthalten, beständiger wären als diejenigen, welche mehrere Arten Halogene enthalten, und dafs letztere die Neigung hätten, sich in die ersteren umzuwandeln. Hierzu ist aber zu bemerken, dafs M. Vèzes (*Ann. Chim. Phys.* [1893] [6] 29, 180) die Verbindung $[PtCl_2(NO_2)_2]K_2$ durch Mischen äquimolekularer Mengen von Kaliumchloroplatinit und Kaliumplatonitrit erhalten hat. Andererseits haben mir eigene Versuche gezeigt, dafs man nach dieser Methode das Salz $[PtCl_3(NO_2)]K_2$ nicht erhalten kann. Wenn man 3 Mol. Kaliumchloroplatinit und 1 Mol. Platonitrit löst, so erhält man das oben angeführte Salz von Vèzes neben unverändertem Chloroplatinit. Auf diese Weise konnte ich ebensowenig auch die Palladiumverbindung $[PdCl_2(NO_2)_2]K_2$ erhalten.

verschiedenen Darstellungen angewandt wurden, beweisen das oben Gesagte.

I. 0.3756 g Substanz gaben 0.1274 g Platin und 0.1124 g Kaliumsulfat, entsprechend 0.05047 g Kalium.

II. 0.3162 g Substanz gaben 0.1067 g Platin und 0.0973 g Kaliumsulfat, entsprechend 0.04369 g Kalium.

III. 0.4023 g Substanz gaben 0.1375 g Platin.

IV. 0.2369 g „ „ 0.0808 g „

In Prozenten:

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet für $K_2PtCl_4Br_2$:
Pt =	33.92	33.75	34.18	34.11	33.89
K =	13.44	13.82	—	—	13.62

Die Lösungen der ursprünglichen Substanz, welche durch vollständiges Lösen in der Wärme oder durch Behandeln mit einer zum Lösen ungenügenden Menge Wasser bereitet wurden, setzen beim Erkalten wunderschöne orangerote, dichroische (mit blauen Reflexen) kubische Krystalle ab. Aus den Mutterlaugen erhält man dann minderschöne Krystallisationen.

Die analytische Untersuchung dieser verschiedenen Fraktionen hat nun gezeigt, dafs die ersteren (welche die gröfsere Menge Substanz darstellen) stets eine konstante mit der Formel $K_2PtCl_4Br_2$ übereinstimmende Zusammensetzung besitzen. Dasselbe kann man aber nicht von den weiteren Krystallisationen sagen, deren Platingehalt höher ist als der für die obige Formel berechnete. Man möchte meinen, dafs sie immer mehr und mehr Kaliumchloroplatinat enthalten, was auch mit der immer mehr und mehr heller werdenden Farbe übereinstimmen würde.

Es folgen hier die analytischen Resultate:

Ia. 0.2998 g Substanz gaben 0.1013 g Platin und 0.0985 g Kaliumsulfat, entsprechend 0.04108 g Kalium.

IIa. 0.3039 g Substanz gaben 0.1027 g Platin und 0.5020 g Halogensilber, welche 0.3424 g Silber enthielten.[1]

[1] Die Platin- und die Halogenbestimmungen wurden hier in derselben Substanzmenge ausgeführt. Das Platin wurde in metallischer Form abgeschieden, indem man die Lösung des Salzes mit Calciumformiat in der Wärme digerierte. Die abfiltrierte Flüssigkeit wurde auf ein bestimmtes Volum gebracht und nach der VOLHARD'schen Methode in einem aliquoten Teil derselben die Quantität Silber bestimmt, welche zur vollständigen Fällung der Halogene nötig war. Ein anderer Teil wurde mit Silbernitrat gefällt und das Gewicht des Halogensilbers bestimmt. Auf diese Weise hatte man genügende Daten, um den prozentischen Chlor- und Bromgehalt zu berechnen.

IIb. 0.4495 g Substanz gaben 0.1512 g Platin und 0.7418 g Halogensilber, welche 0.5064 g Silber enthielten.

IIc. 0.3517 g Substanz gaben 0.1212 g Platin.

IIIa. 0.4520 g „ „ 0.1546 g „

IVa. 0.8062 g „ „ 0.2787 g Platin und 0.2463 g Kaliumsulfat, entsprechend 0.1106 g Kalium.

IVb. 0.6718 g Substanz gaben 0.2327 g Platin.

Es wurden schliefslich alle Rückstände der verschiedenen Krystallisationen in warmem Wasser gelöst und die zuerst abgeschiedenen Krystalle analysiert.

V. 0.3050 g Substanz gaben 0.1027 g Platin.

Berechnet man die oben angeführten Resultate in Prozenten, so erhält man:

	Ia	IIa	IIb	IIc	IIIa	IVa	IVb	V	Berechnet für $K_2PtCl_4Br_2$:
Pt =	33.79	33.80	33.72	34.41	34.20	33.95	34.56	33.67	33.89
Cl =	—	24.66	24.77	—	—	—	—	—	24.67
Br =	—	27.84	27.59	—	—	—	—	—	27.82
K =	13.70	—	—	—	—	13.75	—	—	13.62

Das von mir durch Bromaddition aus dem Kaliumchloroplatinit erhaltene Salz zeigt zuerst eine der Formel $K_2PtCl_4Br_2$ entsprechende Zusammensetzung. Durch wiederholtes Umkrystallisieren ändert es aber seine Zusammensetzung, also analog wie das Salz Pitkin's, welches Herty jüngst studiert hat.

Die Änderung ist merklich, aber doch sehr langsam und klein, während es nach den von Herty angegebenen Analysen scheinen würde, dafs das von ihm studierte Salz doch rascher seine Zusammensetzung variiert. Es ist natürlich sehr schwer zu entscheiden, ob dies wirklich der Fall ist, ohne vergleichende Untersuchungen anzustellen, und obschon es eigentlich nicht zu verwundern ist, dafs ein komplexes Salz solcher Art, durch das Wasser allmählich verändert wird, so kann man doch aus den analytischen Resultaten nicht mit Sicherheit schliefsen, ob das von mir erhaltene Salz eine definierte Verbindung ist oder nicht.

Ich hoffte auf physikalischem Wege zu einem entscheidenden Resultat zu gelangen.

Das elektrische Leitungsvermögen des Salzes $K_2PtCl_4Br_2$, sowohl des ursprünglichen als des einmal krystallisierten Produkts, hat gezeigt, dafs das Salz in verdünnter, kalter, wässeriger Lösung zersetzt ist. Diese Zersetzung erfolgt langsam und prägt sich durch

eine allmähliche Änderung der Leitfähigkeit mit der Zeit bis zu einem Maximum aus.

Eine Lösung von $^1/_2 K_2PtCl_4Br_2$ in 128 l, welche in der Kälte bereitet wurde, gab:

$v = 128$.	Erste Messung.		$\mu = 116.4$
	Nach	1 Minute	117.8
	„	5 Minuten	118.9
	„	10 „	120.3
	„	75 „	128.8
	„	125 „	137.4
	„	215 „	147.1
	„	255 „	149.5

Dieselbe Lösung, nach 22 Stunden gemessen, hatte ihr Maximum der Leitfähigkeit erreicht, welches mit jenen anderen Lösungen übereinstimmte, die mit Produkten von verschiedenen Darstellungen in der Kälte oder in der Wärme bereitet worden waren.

Es folgen die Resultate:

v	μ_1	μ_2	μ_3	μ_4	μ (Mittel)
64	—	146.5	—	143.7	145.1
128	157.6	157.8	158.6	155.8	157.4
256	164.9	167.6	168.2	167.4	167.0
512	174.4	175.6	178.9	173.7	175.6
1024	186.0	189.7	192.1	185.3	188.8

Die Lösungen 2 und 4 wurden in der Wärme hergestellt und nach etwa 12stündigem Stehen gemessen; Lösung 3 dagegen wurde in der Kälte bereitet und nach 28 Stunden gemessen.

Die erste Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, welche sofort nach dem vollständigen Lösen der Substanz ausgeführt wurde, scheint zu zeigen, daſs diese sich zuerst normal löst. Der erhaltene Wert ($\mu = 116.4$) ist etwas niedriger als der von P. Walden[1] für das Kaliumchlorplatinat erhaltene ($\mu = 119.1$ für $v = 128$) und dies möchte wohl auf eine geringere Wanderungsgeschwindigkeit des negativen Ions $(PtBr_2Cl_4)''$ gegenüber $(PtCl_6)''$ zurückzuführen sein. Ist nun die beobachtete Änderung des Leitungsvermögens durch eine hydrolytische Dissoziation oder durch die Bildung der neuen Ionen $(PtCl_6)''$ und $(PtBr_6)''$ bedingt?

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* (1888) **2**, 76.

Die starke Zunahme der Leitfähigkeit hängt sicherlich nicht von der letzten Ursache allein ab, aber sie ist jedenfalls hauptsächlich durch eine hydrolytische Zersetzung des Salzes bedingt. Es war deshalb von Interesse, zu sehen, wie die Salze K_2PtCl_6 und K_2PtBr_6 sich in wässeriger Lösung verhielten, ob sie das Verhalten komplexer Verbindungen oder jenes von Doppelsalzen besäfsen. Was das erste von diesen Salzen betrifft, so zeigen die oben zitierten Messungen P. WALDEN's, dafs es sich normal wie das Kaliumsalz einer Säure H_2PtCl_6 verhält, d. h. dafs das Ion $(PtCl_6)''$ auch in sehr starken Verdünnungen beständig ist. Nicht so verhält sich das Bromoplatinat.

Die ausgeführten Bestimmungen haben mir gezeigt, dafs die Lösung des Salzes ihre Leitfähigkeit ändert, um nach einer bestimmten Zeit wiederum ein Maximum zu erreichen.

$v = 128$.	Erste Bestimmung.	$\mu = 105.7$
	Nach 1 Minute	110.4
	„ 2 Minuten	112.6
	„ 5 „	113.6
	„ 12 „	115.6
	„ 30 „	118.4
	„ 45 „	118.8
	„ 60 „	119.7
	„ 90 „	120.3

Nach dem Erreichen des Maximums habe ich erhalten:

v	μ_1	μ_2	μ (Mittel)
64	—	113.1	113.1
128	120.5	120.4	120.4
256	126.6	126.5	126.5
512	134.2	134.6	134.4
1024	143.9	142.8	143.3

Unter μ_2 sind die Mittelwerte von fünf verschiedenen Lösungen angegeben.

Die Thatsache der hydrolytischen Zersetzung des Bromoplatinats erschwert die Erklärung der Zersetzung des Salzes $K_2PtCl_6Br_2$.

Die Bestimmung des Widerstandes einer Mischung von Chloroplatinat und Bromoplatinat, so dargestellt, dafs die Zusammensetzung jener des Salzes $K_2PtCl_4Br_2$ entsprechen würde, hat auch

keinen bestimmten Aufschlufs über die Frage der Einheitlichkeit meiner Verbindung gegeben.

Hier folgen die Zahlen, die ich beim Messen einer Lösung, die in 128 l $^2/_3$ Äquivalent K_2PtCl_6 und $^1/_3$ K_2PtBr_6 enthielt, erhalten habe. Auch in diesem Falle wurde die Lösung nach einer gewissen Zeit gemessen.

v	μ_1	μ_2	μ (Mittel)
64	139.1	139.0	139.0
128	145.0	144.8	144.9
256	153.1	153.0	153.0
512	162.2	162.1	162.1
1024	171.3	171.3	171.3

Die Unterschiede zwischen diesen Zahlen und denen für das Salz $K_2PtCl_4Br_2$ erhaltenen sind zwar beträchtlich, doch genügen sie nicht, um mit voller Sicherheit entscheiden zu können, ob in diesen zwei Fällen dasselbe oder ein verschiedenes System in Lösung vorhanden ist. Man mufs bedenken, dafs, obschon die gemessenen Lösungen des Salzes $K_2PtCl_4Br_2$ mit Produkten hergestellt wurden, welche mit den obigen Formeln gut stimmende analytische Resultate gaben, unsere analytischen Methoden weit weniger empfindlich sind als die elektrischen, welche uns auch jene kleinen Änderungen in der Zusammensetzung eines Salzes aufweisen, die durch erstere gar nicht bemerkbar sind.

Für die Frage der Existenz oder Nichtexistenz, von gemischten Halogenplatinaten, ist die Thatsache sehr wichtig, dafs man bei einer chemischen Reaktion, wie die Addition des Broms zu Kaliumplatinit es wäre, unter allen Umständen einen Körper von konstanter Zusammensetzung erhält, genau wie bei dem Platonitrit und bei dem Platocyanid. Nun aber geben, wenn man beweisen will, dafs das so erhaltene Salz mit der isomorphen Mischung $2K_2PtCl_6.K_2PtBr_6$ nicht identisch ist, die bis jetzt eingeschlagenen Wege kein entscheidendes Resultat, weder die fraktionierte Krystallisation noch die elektrische Leitfähigkeit, und zwar infolge der Zersetzung, welche das Salz durch das Wasser erleidet.

Nach den hier mitgeteilten Versuchen läfst sich also nicht entscheiden, ob gemischte Halogenplatinate existieren oder nicht. Man könnte vielleicht einen anderen Weg einschlagen, d. h. versuchen,

die elegante und empfindliche elektrometrische Methode anzuwenden, deren Anwendung zur Lösung chemischer Fragen wir besonders W. Ostwald verdanken.

Ich war leider nicht in der Lage, dies thun zu können, aber sollte es mir später möglich sein, so werde ich gerne auf den Gegenstand zurückkommen, in der Hoffnung, die Frage mit Sicherheit und definitiv zu entscheiden.

Rom, Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Dezember 1896.

Über den Schwefelstickstoff.[1]

Von

A. Andreocci.

(Vorläufige Mitteilung.)

Vor einiger Zeit hat R. Schenck[2] mit Hilfe der kryoskopischen Methode und unter Anwendung von Naphtalin als Lösungsmittel die Molekulargröfse des Schwefelstickstoffes bestimmt und gefunden, dafs ihm die Formel N_4S_4 statt der bis jetzt gebrauchten N_2S_2 zukommt.

Er hat die Bildung des Schwefelstickstoffes aus Ammoniak und Chlorschwefel erklärt und drückt seine Konstitution wie folgt aus:

$$4SCl_2 + 4NH_3 - 8HCl = \begin{array}{ccc} & S & \\ H.N & \langle\;\rangle & N.H \\ \| & S & \| \\ \| & S & \| \\ H.N & \langle\;\rangle & N.H \\ & S & \end{array}$$

(Zwischenkörper)

$$\begin{array}{ccc} & S & \\ H.N & \langle\;\rangle & N.H \\ \| & S & \| \\ \| & S & \| \\ H.N & \langle\;\rangle & N.H \\ & S & \end{array} + 2SnCl_2 - 4HCl - S_2 = \begin{array}{ccc} & S & \\ N & \langle\;\rangle & N \\ \vdots & S & \vdots \\ \vdots & S & \vdots \\ N & \langle\;\rangle & N \\ & S & \end{array}$$

Diese Atomverkettung scheint ihm in Einklang mit den schon bekannten und mit den von ihm neu gefundenen Reaktionen dieses Körpers zu stehen. Er beweist, dafs die Schwefelatome nicht direkt untereinander verbunden sind, sondern durch Vermittelung des Stick-

---

[1] Ins Deutsche übertragen von A. Miolati.

[2] *Lieb. Ann.* **290**, 171.

stoffes, weil er bei der Einwirkung der sekundären fetten Amine, Thiodiamine $S\langle^{NR_2}_{NR_2}$, und keine Dithiodiamine $S_2\langle^{NR_2}_{NR_2}$ erhält.

Aufserdem spricht nach ihm für eine mehrfache Bindung zwischen den Stickstoffatomen die Ähnlichkeit des Schwefelstickstoffes in der Farbe, seine Explosivität und die Fähigkeit Jodalkyle zu addieren, mit den Diazoverbindungen, und er gelangt somit dazu, den Schwefelstickstoff als ein Derivat des hypothetischen Hydrazins $H_2N\equiv NH_2$ aufzufassen. Versucht man aber dieses Hydrazin durch sekundäre Amine in Freiheit zu setzen, so zersetzt es sich sogleich nach der Gleichung

$$3H_2N\equiv NH_2 = 4NH_3 + N_2.$$

Gleichzeitig mit ihm haben auch A. CLEVER und W. MUTHMANN[1] den Schwefelstickstoff untersucht, und zwar die Produkte der Einwirkung von Brom und von Stickstoffdioxyd. Ich hatte gleichfalls unterdessen das Studium der von DEMARÇAY[2] erhaltenen roten und gelben Additionsprodukte des Chlors, welchen, nach der Arbeit von SCHENCK, nicht mehr die einfachen Formeln von NSCl und $(NS)_4Cl$ zukommen können, wieder aufgenommen, und teile hier kurz die mit dem gelben Chlorid bis jetzt erzielten Resultate mit, indem ich mir vorbehalte, die Ergebnisse der Untersuchung des roten Chlorids später bekannt zu machen.

Der angewandte Schwefelstickstoff wurde auch von mir nach den etwas modifizierten Angaben von FORDOS GÉLIS[3] in guter Ausbeute erhalten, und ich habe ebenfalls gefunden, dafs er in reinem Zustande bei 178—179° und nicht bei 160° schmilzt.

Die Bestimmungen des Molekulargewichts nach der Siedemethode sowohl in Benzol- als in Tetrachlorkohlenstofflösung,[4] haben, wie man aus der beigefügten Tabelle sieht, im Einklang mit den Bestimmungen von CLEVER und MUTHMANN, in Schwefelkohlenstofflösung, die Formel N_4S_4 von SCHENCK bestätigt.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 340.

[2] *Compt. rend.* (1880) **91**, 854.

[3] *Lieb. Ann.* **78**, 71; **80**, 260.

[4] Die ebullioskopische Konstante des Tetrachlorkohlenstoffes ist nach den von mir ausgeführten Bestimmungen im Mittel 52.6. Angewandt wurde Naphtalin, Acenaphten, Phenol, Urethan, Benzoësäure.

Lösungsmittel	Konzentration	Beobachtete Temp.-Erhöhung	Molekulargewicht
Benzol	1.172	0.170	184
	1.703	0.240	189
	3.727	0.515	193
	4.649	0.635	195
Tetrachlorkohlenstoff	0.861	0.242	187
	1.007	0.273	194
Desgleichen	0.513	0.140	193
	0.607	0.175	182
	0.939	0.245	201

Berechnet für $N_4S_4 = 184$.

Der gelbe Chlorschwefelstickstoff war von DEMARÇAY[1] beim Durchleiten eines Chlorstromes in einer Suspension von Schwefelstickstoff in Chloroform erhalten. Er ist ein in grofsen blafsgelben Prismen krystallisierter Körper, welcher durch Feuchtigkeit rasch zersetzt wird und durch Erwärmen in Stickstoff und Chlorschwefel gespalten wird. Letzterer vereinigt sich dann mit unverändertem Chlorschwefelstickstoff unter Bildung beständigerer Verbindungen. Diese Zersetzung findet auch bei gewöhnlicher Temperatur statt, wenn man die Chloroformlösung lange Zeit sich selbst überläfst.

Ich habe dies Chlorid dargestellt, indem ich das Chloroform durch Tetrachlorkohlenstoff ersetzte. Um Verluste zu umgehen, habe ich einen aus zwei kommunizierenden Kölbchen bestehenden Apparat angewandt, welcher mir erlaubte, immer in einer Chloratmosphäre zu arbeiten, dann die bei 45° erwärmte Lösung des Chlorids aus dem ersten Kölbchen (wo es sich bildete) in das zweite (wo es auskrystallisierte) überzuführen, und später die Mutterlauge wieder in das erstere zu saugen, um eine andere Menge Schwefelstickstoff in das Chlorid zu verwandeln, ohne eine neue Quantität Lösungsmittel anzuwenden und ohne Luft in den Apparat hereintreten zu lassen. Angewandt wurden 2 g Schwefelstickstoff für 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff. Um die gefährliche Operation des Pulverisierens des Schwefelstickstoffes zu umgehen, habe ich seine Krystallisation gestört und somit ein genügend leichtes Pulver erhalten.

Der Chlorschwefelstickstoff hält sich unter dem Tetrachlorkohlenstoff sehr gut, seine Krystalle behalten auch nach mehreren

[1] l. c.

Monaten die ursprüngliche Durchsichtigkeit, und rasch zwischen Fliefspapier getrocknet, geben sie analytische Resultate, welche zu der Formel NSCl oder einem Multiplum derselben führen.

1.0165 g Substanz verbrauchten 238.8 ccm $^1/_{20}$-norm. Schwefelsäure, um das von ihnen gelieferte Ammoniak zu sättigen, und gaben 2.8174 g $BaSO_4$ und 1.7612 g AgCl.

Berechnet für NSCl:	Gefunden:
N = 17.18 %	16.44 %
S = 39.26 %	38.07 %
Cl = 43.56 %	42.86 %

Das Chlorid krystallisiert unverändert aus einer heifsen, wasserfreien Benzollösung, und in diesem Lösungsmittel habe ich sein Molekulargewicht kryoskopisch bestimmt, indem ich jede Feuchtigkeit auszuschliefsen suchte. Die Resultate sind hier angegeben.

Konzentration	Erniedrigung des Thermometers	Molekular-Gewicht
1.939	0.28°	346
1.230	0.20°	307
0.955	0.10°	311

Für $N_4S_4Cl_4$ berechnet sich das Molekulargewicht 326.

Es war mir nicht möglich, die Molekulargröfse ebullioskopisch in Tetrachlorkohlenstofflösung zu bestimmen, da das Chlorid schon bei der Siedetemperatur zum Teil zersetzt wird.

Die Formel $N_4S_4Cl_4$ ist also im Einklang mit jener des Schwefelstickstoffes und bestätigt die Annahme von Clever und Muthmann, welche eine entsprechende Formel für ihre Bromverbindung aufgestellt hatten. Gleichzeitig unterstützt sie auch die Hypothese Schenck's, welcher glaubt, dafs der Schwefelstickstoff cyklisch konstituiert sei. Wenn man die von ihm vorgeschlagene Formel annimmt, so würde dem gelben Chlorid die Konstitution

```
        S
Cl.N<     >N.Cl
        S
  :           :
        S
Cl.N<     >N.Cl
        S
```

zukommen.

Es scheint aber, dafs in ihm wenigstens nicht alle Schwefelatome zweiwertig seien, da sich bei der Einwirkung des Wassers

auf seine Lösung in Benzol eine Zersetzung im Sinne der Gleichung

$$N_4S_4Cl_4 + 8H_2O = 4SO_2 + 4N_4Cl$$

vollzieht. Wenn das Wasser dagegen direkt einwirkt und in solcher Menge, dafs keine starke Temperaturerhöhung stattfinden kann, so zersetzt sich der Chlorschwefelstickstoff unter Braunwerden und hinterläfst ein zum Teil aus Schwefelstickstoff bestehendes unlösliches Pulver. Das Chlorid wird wahrscheinlich zum Teil wie oben gespalten, während gleichzeitig das Schwefeldioxyd auf dasselbe reduzierend einwirkt.

Dem Chlorschwefelstickstoff kommt durchaus der Charakter eines leicht zersetzlichen Additionsproduktes zu. Er spaltet sich beim Erwärmen, um das rote Chlorid und andere Verbindungen zu geben, und ich konnte ihn in der Kälte durch Ammoniak wieder in Schwefelstickstoff überführen.

Sowohl absoluter Methyl- und Äthylalkohol wie Phenol zersetzen ihn, und es bleibt noch zu untersuchen, ob diese Agentien sich analog dem Wasser verhalten.

Beim Durchleiten eines scharf getrockneten Salzsäurestromes in einer Benzolauflösung von Schwefelstickstoff habe ich einen hellgelben Niederschlag erhalten, welcher gegen Feuchtigkeit weniger empfindlich ist als das Chlorosulfid $N_4S_4Cl_4$, und welcher durch kaltes Wasser allmählich, durch lauwarmes sofort zersetzt wird.

Ich werde diese Substanz und die oben angedeuteten Reaktionen näher untersuchen, in der Hoffnung, einige Klarheit in die verwickelte Konstitution dieser eigentümlichen Stickstoffverbindungen zu bringen.

Rom, Istituto chimico della R. Università.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Dezember 1896.

Die „Einheit" der Atomgewichte.

Von

F. W. Küster.

Als vor einer Reihe von Jahren neuere, sehr ausgedehnte und sorgfältig durchgeführte Untersuchungen über die quantitative Zusammensetzung des Wassers den Nachweis erbrachten, dafs unsere Kenntnis des Wertes H : O eine verhältnismäfsig noch recht unsichere war und einstweilen noch blieb, wurde von verschiedenen Seiten die Aufmerksamkeit darauf gelenkt, dafs dieser unsichere Faktor ganz ohne stichhaltigen Grund in fast allen der damals allgemein benutzten Atomgewichtszahlen enthalten war, indem durch diese Zahlen nicht die direkt gefundene Beziehung zum Sauerstoff, sondern unter Benutzung des unsicheren Faktors die indirekte Beziehung zum Wasserstoff ausgedrückt wurde. Man erachtete es deshalb als angemessen, zu der etwa 60 Jahre lang und bis vor nicht langer Zeit allgemein benutzten Grundlage O = 16 zurückzukehren.

Da sich nun Karl Seubert — damals noch in Gemeinschaft mit Lothar Meyer — gegen diesen Vorschlag wandte, so knüpfte sich eine längere Debatte an den Gegenstand, in welcher jedoch Seubert ganz isoliert blieb, insofern sich sämtliche[1] Autoren,[2] die sich überhaupt zu dem Gegenstande äufserten, für die Grundlage Sauerstoff gleich 16 aussprachen.

---

[1] Wenigstens so weit ich das aus der mir hier zugänglichen Litteratur ersehen konnte.

[2] Marignac, *Arch. sc. phys. nat.* (1883) [3] **10**, 3. W. Ostwald, *Zeitschr. phys. Chem.* (1888) **2**, 765. B. Brauner, *Chem. News* (1888) **58**, 307. F. P. Venable, *Journ. anal. Chem.* (1888) **3**, 1—14. W. Ostwald, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1889**, 1021—1024. B. Brauner, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1889**, 1186 bis 1192. W. Ostwald, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1889**, 1721—1722. W. Dittmar, *Chem. Ztg.* **14**, 197—198. F. W. Clarke, *Chem. News* **63**, 76—77. F. P. Venable, *Chem. News* **63**, 196—197. W. Nernst, *Chem. Centralbl.* (1891) **1**, 485. W. A. Noyes, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1891**, 238—240. F. W. Küster, *Jahrb. d. Chem.* **1894**, 5—6. W. Ostwald, *Zeitschr. phys. Chem.* (1894) **15**, 705.

Es kann deshalb wohl nur als eine Folge des bekannten Verharrungsvermögens aufgefafst werden, wenn trotzdem die Mehrzahl der Fachgenossen einstweilen noch in Abhandlungen, Lehrbüchern, Tabellenwerken u. dgl. die auf Wasserstoff gleich 1 bezogenen Atomgewichte weiter benutzten. Mehr und mehr jedoch machte sich eine Besserung bemerkbar, indem die Zahl der Forscher eine immer gröfsere wurde, welche dem Sauerstoff das ihm zukommende, natürliche Recht nicht länger vorenthielten — und zwar waren das, wie leicht zu verstehen, in erster Linie gerade diejenigen Chemiker, welche sich mehr mit der Bearbeitung der theoretischen Seite unserer Wissenschaft beschäftigen.

Wie nicht anders zu erwarten, haben auch hervorragende Vertreter anderer Gebiete, denen die Chemie nur Hilfswissenschaft ist, den Sauerstoff mit der Zahl 16 als Grundlage für ihre Atomgewichtstabellen angenommen.

In der Physik ist es kein geringerer als F. KOHLRAUSCH, dessen „Leitfaden der praktischen Physik"[1] bei seiner ausschlaggebenden Bedeutung und Verbreitung allein schon dafür sorgen wird, dafs die gesamte Physik in Zukunft mit Sauerstoff gleich 16 rechnet. Für den chemischen Teil der Mineralogie aber darf mit Recht das erst unlängst (1896) erschienene treffliche Buch von R. BRAUNS „Chemische Mineralogie" als für die Zukunft ausschlaggebend betrachtet werden, und auch der Verfasser dieses Werkes setzte, wie das von ihm nicht anders zu erwarten war, den Sauerstoff wieder in sein altes, gutes Recht ein, ein Vorgehen, das auch für seine Fachgenossen bestimmend sein dürfte.

Man sollte nun glauben, dafs diese augenscheinlichen Mifserfolge seiner Bestrebungen SEUBERT bestimmen müfsten, seinen unglücklichen Vorschlag fallen zu lassen. Leider ist das aber nicht der Fall; denn wie ich aus dem letzten mir soeben zugegangenen Hefte dieser Zeitschrift ersehe, hält er gerade den jetzigen Zeitpunkt für geeignet, noch einmal eine Lanze für seine verlorene Sache zu brechen.

Als OSTWALD über die bekannte Arbeit THOMSEN's[2] berichtete, schlofs er sein Referat mit den Worten: „Hoffentlich kommt niemand auf den Gedanken, alle Atomgewichte für O = 15.88 umzu-

---

[1] 8. Auflage (1896), S. 485.
[2] *Diese Zeitschr.* 11, 14—30.

rechnen. . . .“ Diese Hoffnung hat ihn jedoch schmählich getäuscht; denn nach SEUBERT's Ansicht ist jetzt das Verhältnis H:O genügend genau ermittelt, um eine Umrechnung sämtlicher Atomgewichte unter Zugrundelegung des momentan von ihm für richtig gehaltenen Verhältnisses H:O und mit dem Wasserstoff als Einheit zu rechtfertigen! Unsere Wissenschaft soll denn also wirklich mit der dritten Reihe von Atomgewichten beglückt werden, wodurch die jetzt schon recht lästige Verwirrung schier unerträglich werden würde.

Ich will es dem Leser ersparen, hier noch einmal all die Bedenken und Gründe vorzubringen, die sich vom rein theoretischen Standpunkte aus gegen das Vorgehen SEUBERT's anführen lassen, da dieselben schon des öfteren und von berufenster Seite[1] dargelegt worden sind; es soll vielmehr hier nur untersucht werden, ob das Unternehmen wenigstens vom rein praktischen Standpunkte aus gerechtfertigt erscheint.

Für Sauerstoff wird, Wasserstoff als Einheit gesetzt, der Wert 15.88 angenommen, mit einer Unsicherheit von „aller Wahrscheinlichkeit nach“ nicht mehr als einer Einheit in der zweiten Decimale. Die Unsicherheit ist demnach etwa 0.06 % des Wertes. Nach W. OSTWALD's kritischer Zusammenstellung der Atomgewichte aus dem Jahre 1891[2] war aber schon damals von 20 Elementen das Verhältnis ihrer Atomgewichte zu dem des Sauerstoffes genauer als bis auf 0.06 % des Wertes bekannt.[3] Diese durch mühevolle, zum Teil klassische Untersuchungen der Natur abgerungenen Konstanten sollen nun also durchaus entwertet werden, einzig und allein deshalb, weil man sich darauf versteift hat, sie mit einem Maſse messen zu wollen, das schlechter, zum Teil vielmals — mehr als zwanzigmal — schlechter bekannt ist als die zu messenden Gröſsen selbst. So dürfen wir jetzt als Atomgewicht des Jods schreiben 126.8640 ± 0.0035 und in diesen Zahlen mit Recht einen Triumph klassischer Analysierkunst erblicken, folgen wir aber SEUBERT's Vorschlag, so dürfen wir nur schreiben $J + 125.91 \pm 0.08$, und diese verstümmelte Zahl entspricht nicht einmal den Thatsachen, denn das Resultat der Analysen ist mehr als zwanzigmal genauer als wir es in diesem unzulänglichen

[1] Siehe die oben gegebene Zusammenstellung.

[2] Siehe *Lehrbuch der allgemeinen Chemie* 1, 48—126.

[3] Seitdem hat sich noch die Zahl dieser Elemente nicht unwesentlich vergröſsert.

System auszudrücken vermögen. Ein derartiges Vorgehen widerspräche denn doch wirklich den wichtigsten Prinzipien jeder Wissenschaft.

So liegt vom rein praktischen Standpunkte aus die Sache gegenwärtig. Und menschlicher Voraussicht nach wird sich in Zukunft die Lage immer noch mehr zu Ungunsten der SEUBERT'schen Forderung verschieben. Denn nach den Erfahrungen der letzten Jahre, nach Aufwendung von so viel Scharfsinn, Geduld und Fleifs wird es kaum gelingen, in der Ermittelung des Verhältnisses H:O so bald wesentliche Fortschritte zu machen, während es relativ leicht sein wird, die Konstanten so ziemlich aller übrigen Elemente mit Fehlergrenzen von weit unterhalb 0.06 % zu ermitteln, wenn ihnen von hervorragenden Forschern auch nur ein Teil der Arbeit gewidmet wird, die man auf den Wasserstoff verwandt hat. Man würde dann also dem Zeitpunkte immer näher kommen, wo die Forderung SEUBERT's darauf hinausliefe, all die **besser** bekannten Atomgewichtsverhältnisse durch das **am schlechtesten** bekannte auszudrücken.

Ich will nun noch auf einige Einzelheiten der SEUBERT'schen Publikation[1] eingehen. Die in der Tabelle mitgeteilten Atomgewichtszahlen sind geeignet, ganz falche Vorstellungen über die relative Genauigkeit der zu grunde liegenden Atomgewichtsbestimmungen zu erwecken. Man pflegt einem sehr nützlichen, allgemein eingebürgerten Brauche folgend, von durch Messung erhaltenen Zahlen so viel Stellen anzuführen, dafs die vorletzte noch sicher ist.[2] Hiernach wäre nach den Angaben der fraglichen Tabelle die Unsicherheit der Atomgewichtszahlen z. B. für Chlor, Jod, Silber, Magnesium, Eisen, Molybdän etc. etwa gleich grofs, was den Thatsachen auch nicht annähernd entspricht.

Weiter führt SEUBERT für seine Zahlen ins Treffen, dafs man aus ihnen sofort ersehe, dafs weder die PROUT'sche Hypothese noch eines ihrer Enkelkinder mit den Thatsachen im Einklange sei. Nun, ich denke, diese Hypothese liegt samt allen ihren Anhängseln so weit hinter uns, dafs wir ihr zu liebe oder leide nicht ein unhaltbares Atomgewichtssystem einzuführen brauchen! —

[1] *Diese Zeitschr.* 13, 229—232.

[2] Vergl. z. B. F. KOHLRAUSCH, *Praktische Physik* (8. Aufl.), S. 26; W. OSTWATD, *Physiko-chemische Messungen*, S. 16; F. W. KÜSTER, *Logarithmische Reihentafeln für Chemiker*, S. 25.

Im Anschlufs an die vorstehenden Zeilen möchte ich mir erlauben, die Aufmerksamkeit der Fachgenossen noch kurz auf einen anderen, nahe verwandten Gegenstand hinzulenken.

Im letzten Jahrgange der „Zeitschrift für physik. Chemie"[1] findet sich eine interessante und wertvolle Experimentaluntersuchung von Heinrich Biltz über die Molekulargröfsen einiger anorganischer Substanzen bei sehr hohen Temperaturen. Die beobachteten Dampfdichten sind, wie das leider meist noch geschieht, auf atmosphärische Luft bezogen. Es ist schon mehrfach[2] darauf hingewiesen worden, dafs diese Grundlage im Hinblick auf die immerhin etwas veränderliche Zusammensetzung der Luft eine wenig glücklich gewählte ist, aber auch abgesehen hiervon, bieten die auf diese Grundlage basierten Zahlen an sich gar kein Interesse. Denn wenn ich z. B. erfahre, dafs dem Arsendampf unter irgend welchen Bedingungen die Dichte 5.39 zukommt, so sagt mir diese Zahl an sich gar nichts, erst wenn ich mir ausgerechnet habe, dafs seine Dichte 5.20 sein würde, wenn den Dampfmolekülen die Formel As_2 zukäme, weifs ich mit dem gebotenen Resultate etwas anzufangen. Bezöge man aber die Dampfdichten ein für alle mal auf das Normalgas mit dem Molekulargewicht 1, das 32mal so leicht ist als das chemische Normalelement Sauerstoff, so fiele die Zahl für die Dichte und das scheinbare Molekulargewicht zusammen: eine ganze Kategorie von Zahlen könnte als überflüssig aus unseren Hand- und Lehrbüchern verschwinden. In dem oben angezogenen Beispiele erhielten wir dann als Dichte des Arsendampfes 155, und diese Zahl sagt uns ohne weiteres, dafs unter den innegehaltenen Bedingungen der Arsendampf im Mittel aus Molekülen As_2 besteht ($As = 75$). Es wäre in der That sehr wünschenswert, wenn in Zukunft alle Angaben über die Dichten von Gasen und Dämpfen auf dieses Normalgas bezogen würden.

---

[1] Ebendaselbst **19**, 385—430.

[2] Siehe z. B. W. Ostwald, *Lehrbuch der allgemeinen Chemie* **1**, 163 f., und *Mefsmethoden*, S. 120.

Göttingen, den 25. Dezember 1896.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Januar 1897.

Die Basis der Atomgewichte.

Von

BOHUSLAV BRAUNER.

Die Diskussion betreffend die Basis der Atomgewichte ist im Jahre 1888 vom Verfasser[1] in Europa und fast gleichzeitig und unabhängig von VENABLE[2] in Amerika eröffnet worden. Die Veranlassung dazu gab die Unsicherheit des Verhältnisses von Sauerstoff zum Wasserstoff. Mit jeder neuen Revision dieses Verhältnisses, welche einen neuen Wert für Sauerstoff ergab, würden alle Atomgewichte der übrigen Elemente eine Umrechnung erfordern, so lange man die Wasserstoffeinheit als Basis annehmen würde,[3] oder, wie MARIGNAC[4] sagte: „Die Annahme der Wasserstoffeinheit bedingt einen Fehler mehr für jede Atomgewichtsbestimmung."

An der Diskussion nahmen ferner Teil: BRAUNER,[5] OSTWALD.[6] NOYES,[7] LOTHAR MEYER und SEUBERT,[8] von denen die zwei Letztgenannten allein die alte Wasserstoffeinheit verteidigt haben. Das praktische Resultat der Kontroverse war die Annahme des Sauerstoffs als Basis mit dem Atomgewicht = 16, indem auf diese Weise die Fluktuation des für die Bestimmung des Verhältnisses der anderen Elemente am meisten benutzten Elementes vermieden wurde.

In der ersten citierten Abhandlung verglich ich die Resultate der damals veröffentlichten Arbeiten von VAN DER PLAATS, COOKE und RICHARDS, SCOTT, KEISER, CRAFFTS und RAYLEIGH mit den

---

[1] BRAUNER, *Chem. News* (1888) 58, 307.

[2] VENABLE, *Elish. Mitch. Soc.* (1888) und *Journ. Anal. Chemistry* (1889) **3**, 48—61.

[3] VENABLE, *The Development of the Periodic Law* (Easton Pa. 1896), S. 233.

[4] MARIGNAC, *Arch. Sc. Phys. Nat.* (1883) [3] **10**, 3—6.

[5] BRAUNER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1889) **22**, 1186—1192.

[6] OSTWALD, *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1889) **22**, 1021—1024 u. 1721—1722.

[7] NOYES, *Journ. Anal. Appl. Chem.* (1891) **5**, 36—39.

[8] MEYER und SEUBERT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1889) **22**, 872, 1161 u. 1392.

[9] VENABLE, l. c. Das Citierte ist die gedrängteste und dabei korrekte Geschichte des Gegenstandes.

älteren Arbeiten von DUMAS und STAS[1] und um unter den zwischen 15.869—16.01 (H = 1) variierenden Zahlen nicht wählen zu müssen, schlug ich vor, den Sauerstoff = 16 als endgiltige konstante Basis der Atomgewichte anzunehmen.

Es ist weder mir, noch anderen Chemikern, die sich an dieser Diskussion beteiligt haben, gelungen, die Herren MEYER und SEUBERT von der Unrichtigkeit ihres Standpunktes zu überzeugen und nachdem sie trotz der angeführten neueren, ein Verhältnis von ca. 15.9 ergebenden Arbeiten „das Verhältnis O : H = 15.96 : 1 als das richtigste" erklärt haben, wies ich in der zweiten Abhandlung nach, daſs dieses Verhältnis ein ungenau bestimmtes ist und von allen das geringste Vertrauen verdient.

Es haben nun, infolge des Erscheinens der groſsen klassischen Arbeit von MORLEY,[2] Herr KÜSTER[3] und Herr SEUBERT[4] die Fortsetzung der Diskussion angeregt und ich habe mit Genugthung bemerkt, daſs Herr SEUBERT das unrichtige Verhältnis 15.96 endlich aufgegeben hat, ja sogar, daſs er die Atomgewichte zum ersten Mal auch auf die Basis O = 16 berechnet und bekennt, er würde für diese Basis stimmen, wenn die Ergebnisse der neueren Arbeiten die Auswahl unter den einzelnen Werten unmöglich machten. Das war doch mein Vorschlag vom Jahre 1888! Trotzdem hält er aber an der neuen Basis H = 1, O = 15.88 fest und giebt eine neue Atomgewichtsreihe, die selbst auf einen Chemiker, der sich täglich mit diesen Zahlen beschäftigt, ganz verblüffend und wie vom Himmel gefallen wirkt.

Der Zweck dieser Zeilen ist eine möglichst objektive Erwägung der Gründe pro und contra, ob die bisherige Basis O = 16 gegen die neue Basis H = 1, O = 15.88 auszutauschen ist?

---

[1] Ich erlaube mir auf das Resultat meiner unter 1. citierten Berechnung der STAS'schen Data (Verhältnis des Ammoniumchlorids und -bromids zu Silber und Silbernitrat) aus dem Jahre 1882 aufmerksam zu machen, welche das Verhältnis H : O = 1.00725 : 16 = 1 : 15.8848 ergab, also eine Zahl, die anfangs übertrieben schien, jetzt aber nur um 0.0058, d. i. um 0.00036 des ganzen Wertes höher ist, als die MORLEY'sche Zahl 15.879 (H = 1). Daraus folgt umgekehrt, daſs für Stickstoff die Zahl N = 14.05 (genauer 14.048) der Zahl 14.04 (O = 16) vorzuziehen ist.

[2] MORLEY, *On the Densities of Oxygen and Hydrogen and on the Ratio of their Atomic Weights* (Smithsonian Institution, Washington 1895).

[3] KÜSTER, *Diese Zeitschr.* 12, 294.

[4] SEUBERT, *Diese Zeitschr.* 13, 229—232.

Diese Betrachtung läfst sich am zweckmäfsigsten auf Grund der Erwägungen ausführen: Was und wozu sind die Atomgewichtszahlen?

1. Sie sind „Konstanten der Natur“. Als solche sollen sich die Werte einzelner darunter nur dann ändern, wenn eine direkte Neubestimmung ein verläfslicheres Resultat ergeben hat als das bisherige, nicht aber wenn für das Verhältnis H = O eine neue Zahl gefunden wird, wodurch alle Atomgewichte eine Veränderung erfahren.

Wäre dieses Verhältnis, welches MORLEY zu 15.879 gefunden hat, durch seine Arbeit unzweifelhaft und auf alle Zeiten festgestellt worden, so wäre es theoretisch begründet, von nun an den Wasserstoff als Einheit anzunehmen.

Es sei mir erlaubt zu bemerken, dafs, seitdem ich vor 21 Jahren die Meisterwerke von STAS zum ersten Mal gelesen habe, kaum eine Publikation experimentellen Inhaltes auf mich einen so tiefen Eindruck ausgeübt hat, wie die Arbeit von MORLEY. Denn in derselben findet sich grofse Ausdauer, experimentelle Gewandtheit und Anwendung aller denkbaren Vorsichtsmafsregeln mit einer Gründlichkeit und klassischer Einfachheit vereinigt und alles ist von einer hinreifsenden Wahrheitsliebe beseelt, so dafs ihr unbedingt die erste Stelle unter den gleichartigen Publikationen der neueren Zeit gebührt.

Beim genauen Studium der MORLEY'schen Arbeit zeigt sich, dafs die Bestimmung des Verhältnisses H : O viel schwieriger ist, als z. B. des Verhältnisses zwischen Silber und Brom. STAS gab den Zahlen Ag = 107.930 und Br = 79.955 (unter der Reihe der um ein geringes abweichenden) den Vorzug, weil er sich nach seiner persönlichen Erfahrung und nach seinem chemischen Gefühl richtete, und es ist deshalb unzulässig, wenn ein Chemiker auf rein mathematischem Wege die erste Zahl auf Ag = 107.92, ein anderer aber wieder auf Ag = 107.94 umrechnet, denn so grofs ist die Unsicherheit der STAS'schen Zahl nicht!

Aus demselben Grunde giebt MORLEY der Zahl 15.879 den Vorzug. Er hat dieselbe nur aus der Synthese des Wassers als Mittelwert abgeleitet; aus den ersten drei Teilen der MORLEY'schen Arbeit, welche sich mit der Gasdichte und dem Kombinations-Volumverhältnis beschäftigt, ergiebt sich dagegen, dafs die Zahl 15.879 die Maximalzahl darstellt, und eine kleine Rechnung mit den Maximal- und Minimalwerten der ganzen Versuchsreihen

(nicht der einzelnen Versuche) zeigt, dafs der gefundene Wert zwischen den Zahlen 15.86 und 15.88 schwankt. Wenn auch diese winzige Abweichung jeden Experimentator mit Bewunderung erfüllt, so kann man mit Rücksicht auf den ungeheuren Fortschritt, welchen die Morley'sche Untersuchung im Vergleich mit der Untersuchung von z. B. Regnault bedeutet, annehmen, dafs ein Experimentator, dem es nach einer Reihe von Jahren gelingt, eine ähnliche Untersuchung auszuführen, unter Vermeidung der kleinen Fehlerquellen, welche Morley selbst für möglich hält, aber die sich ihm entzogen haben,[1] möglicherweise den Wert H:O = 1:15.87 findet, welcher sich mit dem bei Morley auf S. 110—113 angeführten Resultaten anderer Experimentatoren deckt. Auch Thomsen[2] findet 15.87 (genau H:O = 1:15.8690 ± 0.0022).

In diesem Falle müfste die ganze auf H = 1, O = 15.88 „definitiv" berechnete Atomgewichtsreihe wiederum verschoben werden und zwar würde das Atomgewicht des Kaliums von 38.83 auf 38.80 (Differenz = −0.03), des Broms von 79.35 auf 79.30 (−0.05), des Silbers von 107.11 auf 107.04 (−0.07), des Baryums von 136.40 auf 136.31 (−0.09), des Bleies von 205.35 auf 205.22 (−0.13) u. s. w. sinken und Herr Seubert wird wohl die Irrtümlichkeit seiner Behauptung einsehen, dafs diese und andere so betroffenen Decimal-

---

[1] Solche möglichen Fehlerquellen sind: a) Die Verunreinigung des hohen Vakuums und folglich des später gewogenen Gases mit Quecksilberdämpfen (von Morley selbst als möglich erklärt). b) Die gleiche Verunreinigung und kleine Verluste, bedingt durch die Flüchtigkeit des Schmiermittels der Glashähne im hohen Vakuum, da nach meiner Erfahrung schwer ein Schmiermittel zu finden ist, welches im Vakuum der Quecksilberluftpumpe keine Tension zeigt. c) Verunreinigung der hohen Vakua und andere Verluste, bedingt durch die Dampfspannung der käuflichen wasserfreien Phosphorsäure. Es ist fraglich, ob reines Phosphorpentoxyd bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum flüchtig ist; auf Grund persönlicher Erfahrung halte ich es aber für sicher, dafs die meisten käuflichen Präparate, infolge des unvermeidlichen Gehaltes an niederen Phosphoroxyden, im Sprengel-Vakuum eine merkliche Tension zeigen. Dieselbe ist desto gröfser, je feuchter auch nur ein Teil des Pentoxyds ist, und ich habe beim Studium des Heliumspektrums öfters beobachtet, dafs eine Geissler-Röhre, welche an das Phosphorpentoxyd-Reservoir angeschmolzen und soweit evakuiert war, dafs sie nur Fluorescenz des Glases zeigte, den anderen Tag vor dem Spektroskop das Spektrum von flüchtigen Phosphorverbindungen aufwies. Es ist leider nicht möglich, resublimiertes Phosphorpentoxyd käuflich zu erhalten.

[2] Thomsen, *Diese Zeitschr.* 11, 14—30.

stellen „ohnehin als zweifelhaft“ und „unsicher“ zu betrachten sind!

2. Die Atomgewichtszahlen dienen zur Berechnung anderer Atomgewichte bei diesbezüglichen Experimentaluntersuchungen. Hierbei bietet die Wasserstoffeinheit unbedingt keine Vorteile, da ja auch die direkt mit Rücksicht auf den Wasserstoff bestimmten Atomgewichte (Al, Zn, Au) jedesmal neu berechnet werden müssen, sobald für die Dichte des Wasserstoffs ein neuer, verläſslicher Wert gefunden wird. Dagegen ist es bekannt, daſs gegenwärtig die Atomgewichte entweder auf den Sauerstoff, oder auf SO_3, in erster Linie aber auf Silber und Brom bestimmt und bezogen werden und es ist unbedingt am besten, bei solchen Berechnungen von den STAS'schen Originalzahlen Ag = 107.930 und Br = 79.955 (O = 16) auszugehen. Die jetzt bedeutungslosen Zahlen Ag = 107.66 u. s. w. hat ohnehin STAS nie praktisch benutzt.

3. Sie dienen zur Berechnung von Analysen und zu stöchiometrischen Berechnungen überhaupt. Theoretisch ist es doch gleichgiltig, ob man mit den auf H = 1 oder auf O = 16 bezogenen Atomgewichten rechnet, denn, um ein Beispiel anzuführen, addiert man in der analytischen Praxis zum Logarithmus des gewogenen Chlorsilbers den Logarithmus 87665 z. B. aus den KÜSTER'schen Tafeln, wenn man die Silbermenge berechnen will, und dieser Logarithmus müſste z. B. in den SEUBERT'schen Tafeln genau derselbe sein. Genauen Rechnungen wird übrigens auch die Zahl H = 1.00763 nicht im Wege stehen.

Zu anderen, besonders technischen Berechnungen genügen in der Regel runde ganze Zahlen und dabei wird man unbedingt von O = 16 ausgehen. Wenn aber von den Tausenden in der Praxis beschäftigten Chemikern plötzlich verlangt wird, daſs sie mit Zahlen wie Pb = 205.35 rechnen, ohne daſs es so einfach wird, sie mit der Begründung dieser Zahlen bekannt zu machen, so werden sie von der Eigentümlichkeit dieser Zumutung höchstens überrascht sein, werden sich aber für diese Neuerung kaum entschlieſsen.

4. Sie dienen zur Veranschaulichung der Volumgesetze der Gase. OSTWALD hat gezeigt, daſs beim Unterricht die Basis O = 16 gut verwendet werden kann. Man wird sich auch bei Vorträgen über das GAY-LUSSAC'sche und AVOGADRO'sche Gesetz im Fluſs der Rede meistens der ganzen Zahlen bedienen und dabei

·ieder von O=16 ausgehen. Hierbei kann der fortgeschrittene ·chüler auf die genauen Zahlen aufmerksam gemacht werden, aber oei den Vorlesungen wird man sich der letzteren wohl selten bedienen, da z. B. das Verhältnis der Molekulargewichte von Wasser·stoff und Sauerstoff 2:31.758=1:15.879 nicht genau proportional ist der Dichte der Gase H=1:O=15.9002 und diese nicht durch „Versuchsfehler“ zu erklärende Anomalie (oder besser Feinheit) den Anfänger unbedingt irre führen müfste.

Dafs übrigens auch in der exakten wissenschaftlichen Praxis die Gasdichten auf O=16 bezogen werden können, zeigen z. B. die Untersuchungen von Ramsay über die Gasdichten des Argons und des Heliums.

5. Die Atomgewichtszahlen dienen zur Demonstration des periodischen Gesetzes. Heutzutage läfst sich der Unterricht in der anorganischen Chemie nicht denken, ohne dafs sich der Vortragende auf das periodische System stützt und immerfort auf dasselbe beruft. Hier zeigt sich wiederum der unbedingte Vorteil der runden ganzen Zahlen, da die Dezimalstellen bedeutungslos sind. Brauchbare runde Zahlen sind aber nur bei O=16 denkbar, während sich die auf O=15.88 bezogenen Zahlen meistens nicht abrunden lassen. Die alten Zahlen sind Allgemeingut geworden und jeder Vortragende kann sie leicht im Gedächtnis behalten, was bei den auf O=15.88 bezogenen neuen Zahlen nicht der Fall ist.

Es würde ferner den Studierenden, der in den Lehrbüchern und in chemischen Zeitschriften ohnehin schon zwei verschiedene Systeme von Atomgewichtszahlen findet, gewifs gänzlich irre führen, wenn der Vortragende die periodischen Eigenschaften auf solchen ungewohnten Atomgewichten wie Cl=35.2, Ba=136.4, Pb=205.4, Hg=198.8, Ca=39.7, Fe=55.6, K=38.8, C=11.8, P=30.8, Ru=100.9, Ag=107.1 u. s. w. demonstrieren wollte.

6. Über die Prout'sche Hypothese ist bereits soviel geschrieben worden, z. B. auch von mir in den citierten Abhandlungen, dafs es wohl jedem klar sein könnte, dafs die von Herrn Seubert so gefürchtete Prout-Dumas'sche Hypothese weder mit den auf H=1, noch mit den auf O=16 bezogenen Atomgewichten der Elemente (das Helium und Argon rechne ich nicht unter dieselben) etwas zu thun hat.

In den obigen Zeilen glaube ich gezeigt zu haben, dafs die Verwendung der neuen auf H=1 bezogenen Atomgewichtszahlen in theoretischer Beziehung keine Vorteile bietet, dafs dagegen in praktischer Hinsicht die auf die altbewährte Basis O=16 begründeten Zahlen aus vielen Gründen vorzuziehen sind.

Es ist vor allem die Pflicht der Chemiker, die jetzt als absolut falsch erkannten, auf O=15.96 bezogenen Atomgewichtszahlen zu bannen, damit nicht, bevor die Basis O=16 definitiv adoptirt wird, drei Atomgewichtsreihen wie Ag=107.12, 107.66 und 107.93 in der chemischen Litteratur spuken.

Prag, den 30. Dezember 1896.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Januar 1897.

Eine neue Klasse von Metallammoniakverbindungen.

Von

K. A. Hofmann.

II. Mitteilung.

(Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

Ich habe in Gemeinschaft mit Herrn O. F. Wiede berichtet,[1] dafs durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf eine wässerig ammoniakalische Suspension gewisser Metallhydroxyde schön krystallisierte Verbindungen entstehen, die als Metallammoniakderivate der Trithiokohlensäure erkannt wurden. Damals beschrieben wir eine Eisen-, eine Nickel- und eine Kobaltverbindung: $C_2S_7Fe_2(NH_3)_6.2H_2O$; $CS_3Ni(NH_3)_3$; $C_2S_7Co_2(NH_3)_6$. Namentlich die letztere zeichnet sich durch Schönheit und Beständigkeit so sehr aus, dafs sie einer ausführlichen Untersuchung wert erschien. Besonderes Interesse hatte die Verbindung für mich insofern, als die Frage nach der Konstitution der Kobaltammine mit drei Molekülen Ammoniak, früher Hexammin- jetzt Triamminsalze genannt, für den „zentralen Punkt“ angesehen wird hinsichtlich der Entscheidung zwischen den beiden neueren Theorien der Metallammoniakverbindungen.

Nach der von Blomstrand herrührenden und dann von Jörgensen weiter ausgearbeiteten Theorie hat die Bildung der Metallamminsalze Ähnlichkeit mit der Vereinigung von Säuren mit Ammoniak. Wie hier, so findet auch dort eine Anlagerung von elektropositivem Metallatom und von elektronegativem Säurerest an den Ammoniakstickstoff statt.

Eine Komplikation tritt nach Jörgensen's Theorie bei den Metallderivaten insofern ein, als mehrere Ammoniakmoleküle sich kettenförmig aneinander reihen und damit die Anlagerungspunkte

---

[1] *Diese Zeitschr.* **11**, 379.

für Metallatom und Säurerest an die Enden der zwei-, drei- oder viergliedrigen Stickstoffwasserstoffkette verlegt werden können. Für das einzige früher bekannte Kobalttriamminsalz, nämlich das von ERDMANN dargestellte Triamminnitrit hielt JÖRGENSEN zuerst[1] die Formel $Co\begin{matrix}NO_2\\NH_3.NO_2\\NH_3.NH_3NO_2\end{matrix}$, dann[2] $Co\begin{matrix}NO_2\\NO_2\\NH_3.NH_3.NH_3.NO_2\end{matrix}$ für wahrscheinlich.

Die neuere, von ALFRED WERNER[3] entwickelte Theorie führt die Bildung der Metallammoniaksalze auf das Bestreben der Metallatome zurück, den umgebenden Raum in gesetzmäſsiger Weise mit einer nach oben hin durch die Koordinationszahl abgegrenzten Anzahl von Atomen, Resten oder Molekülen zu erfüllen. Die Koordinationszahl für Kobalt ist 6, d. h. nur sechs Moleküle Ammoniak können sich um das Kobaltatom gruppieren, dann ist der Raum in der „ersten Sphäre" erfüllt, und die Säurereste müssen auſserhalb in einer zweiten Sphäre lagern. So ergiebt sich z. B. für die Luteosalze das Schema $(Co(NH_3)_6)X_3$. Sind aber, wie in den Triamminen, nur drei Ammoniakmoleküle vorhanden, so treten die drei Säurereste in die drei in der ersten Sphäre noch vom Ammoniak frei gelassenen Stellen, also direkt ans Kobaltatom. Daher ist ERDMANN's Nitrit $Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\(NO_2)_3\end{matrix}$ zu schreiben. Die Nitrogruppen sind direkt ans Kobaltatom gebunden und infolgedessen die Ammoniakmoleküle nicht wie JÖRGENSEN annimmt zwischen eine der Nitrogruppen und das Kobaltatom eingeschoben, sondern an dieses angelagert. Die Hauptfrage, deren Beantwortung entscheidet, welche von beiden Theorien den Sieg davonträgt, lautet: Ist in den Triamminsalzen Ammoniak zwischen Säurerest und Metallatom eingelagert oder nicht. Eine Einlagerung kann WERNER für die Kobaltiaksalze nur bei mehr als drei Ammoniakmolekülen zugeben, aber nicht für die Triammine. Sind die Ammoniakmoleküle nicht eingelagert, so müssen sie angelagert sein und zwar ans Metallatom ohne gleichzeitigen Anschluſs an Säurerest (denn beides zugleich ist ja Einlagerung). Eine solche Anlagerung läſst sich aus JÖRGENSEN's Theorie nicht mehr erklären.

---

[1] *Diese Zeitschr.* 5, 193.
[2] *Diese Zeitschr.* 7, 301.
[3] *Diese Zeitschr.* 3, 267—330.

Von dem Satze[1] ausgehend, dafs direkt ans Metallatom gebundene Halogene oder Säurereste nicht ionisierbar sind, sondern nur die durch Ammoniak (in anderen Fällen auch durch Wasser) getrennten, kann man die Frage auch so formuliren: Kann in den Triamminen $M\begin{smallmatrix}(NH_3)_3\\X_3\end{smallmatrix}$ sich ein negativer Rest noch als Ion verhalten oder nicht? Vom Triamminkobaltnitrit $Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_3\\(NO_2)_3\end{smallmatrix}$ hat WERNER Leitfähigkeitsbestimmungen ausgeführt und sagt[2] darauf gestützt: Bewiesen ist und bleibt die Thatsache, dafs in dem Triamminnitrit von GIBBS[3] sich keine Nitritgruppe als Ion verhält. Dagegen hat E. PETERSEN[4] gefunden, dafs Dinitrotriamminkobaltchlorid $Co(NH_3)_3(NO_2)_2Cl$ ein binärer Elektrolyt sei, also einen Säurerest oder ein Halogenatom abspalten kann, was nach obigem Satze beweisen würde, dafs eines von diesen durch Ammoniak vom Metallatom getrennt sei oder dafs Ammoniak eingelagert sich vorfinde. Auf Grund dieser Bestimmung sagt JÖRGENSEN:[5] „Die erste untersuchte Verbindung $Co(NH_3)_3X_3$, wo nicht alle drei $X = NO_2$ sind, steht mit WERNER's Satz: In den Verbindungen $M(NH_3)_3X_3$ zeigt überhaupt kein negativer Komplex mehr das Verhalten eines Ions, in direktem Widerspruch."

So sehr ich nun die Methoden und Schlüsse der physikalischen Chemie hochschätze, so glaube ich doch, dafs zur Entscheidung der Frage nach der Konstitution der Triammine rein chemische Thatsachen vonnöten sind.

Meine im nachfolgenden mitzuteilenden Resultate sprechen entschieden zu Gunsten der WERNER'schen Triamminformel.

Ich werde im folgenden zeigen:

1. Dafs das von mir und WIEDE[6] dargestellte Kobaltitriammin $C_2S_7Co_2(NH_3)_6$ kein Ammoniak zwischen die Kobaltschwefelbindungen eingelagert enthält, was nur mit WERNER's Formel vereinbar ist.

2. Dafs die Kobaltiverbindungen der Trithiokohlensäure nur drei

---

[1] WERNER, *Diese Zeitschr.* 8, 175.

[2] *Diese Zeitschr.* 8, 153—197 (spez. S. 178).

[3] WERNER hält das von GIBBS dargestellte Triamminnitrit für verschieden von dem nach ERDMANN's Angaben erhaltenen und nimmt geometrische Isomerie an. JÖRGENSEN, l. c. 13, 179 hält die angegebenen Unterschiede für nicht hinreichend, um die Existenz eines zweiten Nitrits zu beweisen.

[4] *Diese Zeitschr.* 13, 181.

[5] *Diese Zeitschr.* 13, 190.

[6] *Diese Zeitschr.* 11, 379.

Moleküle Ammoniak aufnehmen, was bei dreiwertigem Kobalt die Koordinationszahl sechs als nicht überschreitbare Grenze der Anlagerungsfähigkeit bestätigt.

3. Dafs auch die Trithiokarbonate von Kupfer, Zink und Platin weniger ammoniakreiche Verbindungen liefern als die Sauerstoffsalze oder Halogenide dieser Metalle. Für Nickel und Eisen wurde dies schon früher[1] gefunden.

Kobaltverbindungen.

Das bereits früher beschriebene Triamminsalz $C_2S_7Co_2(NH_3)_6$[2] erwies sich im trockenen Zustande nach sechsmonatlichem Aufbewahren in einer ungefärbten Pulverflasche als vollkommen unverändert, so dafs es unbedenklich zu den folgenden Versuchen verwendet werden konnte.

Um zu erfahren, ob noch mehr als drei Moleküle Ammoniak von einem Kobaltatom aufgenommen werden können, liefs ich das Salz unter 10 %igem wässerigen Ammoniak in einem lose bedeckten Kolben mehrere Monate lang verweilen. Anfangs fand keine sichtbare Veränderung statt und erst nach genannter Frist waren die schwarzen glänzenden Rhomboëder vollständig verschwunden. Die ammoniakalische Flüssigkeit war hell rotbraun gefärbt, am Boden lagen lebhaft glänzende dunkelbraune Krystallblätter, während am Rande der Flüssigkeit eine braunrote krystallinische Kruste sich angesetzt hatte. Die Blätter liefsen sich durch Schlemmen mit starkem Ammoniakwasser von der festhaftenden Kruste mechanisch trennen. Nach mehrmaligem Waschen mit dieser Flüssigkeit wurde mit Alkohol und Äther getrocknet. Unter dem Mikroskope zeigten sich nur schwarze, in dünner Schicht braundurchsichtige Platten des hexagonalen Systems.

Analyse für $C_2S_8Co_2(NH_3)_6O_3$:

	Gefunden:	Berechnet:
Co	20.94 %	21.53 %
S	47.12 „	46.71 „
NH_3	18.30 „	18.61 „
C	4.63 „	4.38 „
H	4.02 „	3.28 „

Am einfachsten leitet man sich die obenstehende Formel aus dem Ausgangsmaterial $C_2S_7Co_2(NH_3)_6$ dadurch ab, dafs man das die

---

[1] l. c.

[2] *Diese Zeitschr.* 11, 379.

beiden Kobaltatome[1] verbindende Schwefelatom[1] gegen den Rest der Thioschwefelsäure austauscht, wodurch kommt:

$$CS_3 = Co(NH_3)_3 - S_2O_3 - Co(NH_3)_3 = S_3C.$$

Der Vorgang ist mit einer weitgehenden Veränderung eines Teiles der Ausgangssubstanz verbunden, denn der schon erwähnte, neben den dunkelbraunen Krystallblättern entstehende braunrote Körper ist kohlenstofffrei und enthält auf ein Atom Kobalt nur zwei Atome Schwefel. Zur Isolierung dieser Substanz wurden die glänzenden Blätter durch Abschlemmen mit Ammoniaklösung vollständig entfernt und dann wiederholt mit 1 %igem Ammoniakwasser digeriert. Der Rückstand war in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter löslich mit rotbrauner Farbe. Beim Kochen fiel plötzlich ein hellbrauner Niederschlag heraus.

Die Analyse der drei Stunden lang über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab für $CoS_2O_6(NH_3)_5$:

	Gefunden:	Berechnet:
Co	19.37 %	19.41 %
S	21.27 „	21.05 „
NH_3	28.26 „	28.00 „
C	0.39 „	0.00 „
H	5.43 „	4.93 „

Warme Sodalösung nimmt die Substanz mit rotgelber Farbe auf, beim Kochen entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag. Verdünnte Salzsäure und Chlorbaryumlösung geben beim Erwärmen Barymsulfat, Kobaltochlorid und schweflige Säure.

Die auf diese Thatsachen gegründete Annahme einer Kobaltisulfitammoniakverbindung wurde folgenderweise bewiesen.

Durch Kochen des Ammonium-Kobaltosalzes der kobaltischwefligen Säure[2] mit Ammoniakwasser erhielt ich eine hellrotbraune Lösung und einen gelben Rückstand. Die Lösung schied beim Erkalten Krystalle ab, die dem Aussehen nach (dünne rötlich sherryfarbene, an beiden Enden zugespitzte doppelbrechende Platten) sowie nach den vorher genannten Reaktionen und nach der Analyse mit dem aus den schwarzen Rhomboëdern $C_2S_7Co_2(NH_3)_6$ und Ammoniak erhaltenen Präparate identisch sind. Herr S. Reinsch wird diese Substanz im hiesigen Laboratorium näher untersuchen.

---

[1] *Diese Zeitschr.* 11, 381.

[2] Berglund, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1874, 469.

Einstweilen genügt der Nachweis, daſs wässeriges Ammoniak die schwarze Kobaltverbindung nur unter gleichzeitiger Oxydation durch den Luftsauerstoff verändert, nicht aber imstande ist, einen ammoniakreicheren Körper zu erzeugen.

Durch Säuren werden die Ammoniakmoleküle des schwarzen Triammins $C_2S_7Co_2(NH_3)_6$ nur langsam entzogen.

Rauchende Salzsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur unter Luftabschluſs allmählich zersetzend. Es entsteht eine blaue Lösung und ein schwarzes krystallinisches Pulver, das nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure (reines Wasser löst mit brauner Farbe), mit Äther und Schwefelkohlenstoff von Feuchtigkeit und beigemischtem Schwefel befreit wurde.

Die Analyse ergab für $Co_2C_2Cl_1S_{14}O_{10}H_{26}$:

	Gefunden:		Berechnet:
Co	14.77	14.43 %	14.55 %
C	3.42 %		2.96 „
Cl	4.68 „		4.3 „
S	54.97	55.66 %	55.24 „
H	3.17 %		3.2 „
NH_3	0.32 „		0.0 „

Auffallend ist der hohe Schwefelgehalt, doch brachte wiederholtes Waschen mit trocknem Schwefelkohlenstoff keine Verminderung hervor. Der Chlorgehalt findet in dem alsbald zu beschreibenden Einwirkungsprodukt von Essigsäure auf das Triamminsalz insofern eine Analogie, als auch dieses die einwirkende Säure gebunden enthält.

So wenig ich an der Einheitlichkeit der Substanz und an der Analysenformel zweifeln kann, so bin ich doch bis jetzt nicht imstande, mir irgend eine nähere Vorstellung von dem inneren Bau zu bilden.

60 %ige Essigsäure lieferte bei mehrtägiger Einwirkung in der Kälte und bei Luftabschluſs ein glänzend schwarzes, aus kleinen Blättern bestehendes Pulver, während Schwefelwasserstoff entweicht und ziemlich viel Kobalt in Lösung geht. Nach dem Waschen mit starker Essigsäure, mit Äther und Schwefelkohlenstoff wurde eine Stunde lang über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Essigsäure konnte qualitativ nachgewiesen werden.

Analyse für $(CS_3)_3.Co_2S.(NH_3)_2.C_2H_4O_2+4H_2O$:

	Gefunden:	Berechnet:
Co	18.11 %	18.43 %
C	8.98 „	9.37 „
S	49.91 „	50.00 „
NH_3	4.89 „	5.31 „
H	3.06 „	2.81 „

Anscheinend leitet sich die Verbindung von einer kondensierten Trithiokohlensäure ab; welche Rolle die Essigsäure und die Wassermoleküle spielen, ist vorerst nicht zu entscheiden. Von Bedeutung ist nur der Umstand, daſs auf je ein Kobaltatom 1 Molekül Ammoniak in der Verbindung bleibt, trotz der langen Dauer, während welcher die Essigsäure einwirkte.

Durch Essigsäureanhydrid werden die schwarzen Rhomboëder nur langsam angegriffen. Nach vier Tagen war die Flüssigkeit braun gefärbt, während ein schwarzes glänzendes Krystallpulver unten lag. Durch Waschen mit Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff wurden Essigsäureanhydrid und allenfalls abgeschiedener Schwefel entfernt, dann im Vakuum über Schwefelsäure eine Stunde lang getrocknet.

Die Analyse ergab für $C_2S_8Co_25NH_3$:

	Gefunden:		Berechnet:
Co	25.03 %		24.43 %
S	53.42 „		53.00 „
NH_3	17.28	18.02	17.6 „

Die nicht unbeträchtlichen Abweichungen von den theoretischen Werten lassen vermuten, daſs die Substanz, obwohl anscheinend krystallinisch, doch nicht ganz einheitlich war. Jedenfalls zeigt aber die Analyse, daſs Essigsäureanhydrid viel weniger energisch Ammoniak entzieht, als freie Essigsäure.

Mischt man das Triammin $C_2S_7Co_2(NH_3)_6$ mit Diazobenzolsulfosäure und Wasser zusammen, so findet bei ca. 10° nur eine ganz schwache Gasentwickelung statt. Aber nach 6—10 Stunden kommt es selbst unterhalb 10° äuſserer Temperatur zu einer plötzlichen lebhaften Reaktion, die aber bisher kein einheitliches krystallisiertes Produkt lieferte.

Ein günstigeres Resultat ergab die Verwendung von reinem, krystallisiertem Diazobenzolnitrat. Dieses wurde mit dem Triammin zu ungefähr gleichen Teilen in eiskaltem Wasser gemischt, wobei

keine sichtbare Reaktion erfolgte. Nach 24stündigem Verweilen bei 0° waren neben rotbraunen organischen Substanzen schwarze, anscheinend prismatische Krystalle von schwachem, dunklem Bronzeglanz vorhanden. Durch Waschen mit Wasser, Äther und Schwefelkohlenstoff wurden alle Beimengungen entfernt und dann kurze Zeit im Vakuum getrocknet.

In kaltem Wasser ist die Substanz etwas löslich mit gelblicher Farbe. Benzol, Chloroform oder Äther wirken nicht. Absoluter Alkohol liefert eine ziemlich stark dunkelgelbgefärbte Lösung. Verdünnte Natronlauge löst mit intensiv grüngelber Färbung.

Analyse für $C_2S_8Co_2(NH_3)_5H_2O$:

	Gefunden:		Berechnet:
Co	23.89 %		23.55 %
S	50.92 „		51.09 „
NH_3	17.24	17.06 %	16.97 „

Zu bemerken ist noch, dafs ein grofser Überschufs von Diazobenzolnitrat und längeres Verweilen bei 0° weitere Veränderung bewirkt, indem mehr Ammoniak entzogen wird, doch konnte ich kein anderes Produkt als das erwähnte im reinen Zustande erhalten. Wie aus der Analyse ersichtlich, enthält der Körper auf zwei Atome Kobalt acht Atome Schwefel, während die Ausgangssubstanz von diesem nur 7 Atome im Molekül enthält. Damit steht im Zusammenhang, dafs bei der Reaktion immer eine beträchtliche Menge schwefelärmerer amorpher Produkte entsteht, die aber durch Schlämmen entfernt werden können.

Der Austausch von Ammoniak gegen Wasser hat nichts auffallendes an sich, wenn man bedenkt, dafs Diazobenzolsalze mit wässerigem Ammoniak reagieren.[1] So ist aus Diazotoluol und konz. wässerigem Ammoniak das Bis-p-diazotoluolamid erhalten worden. In unserem Falle kann man annehmen, dafs durch eine analoge Reaktion Ammoniak aus dem Molekül entfernt wird und dafs dann an dessen Stelle Wasser sich einschiebt. Dies stände mit WERNER's Ansichten über die Ersetzbarkeit von Ammoniak durch Wasser im besten Einklange. Ich möchte hier bemerken, dafs ich auch an anderen Metallammoniakverbindungen die Einwirkung von Diazoverbindungen studieren werde.

---

[1] v. PECHMANN und FROBENIUS, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **27**, 703 u. 898.

Leitet man salpetrige Dämpfe auf die mit Wasser oder verdünntem Weingeist bedeckten schwarzen Rhomboëder des Triammins, so wird allmählich Schwefel und Schwefelkohlenstoff abgeschieden ohne dafs Gasentwickelung wahrzunehmen wäre. Die Ammoniakmoleküle bleiben erhalten und es entsteht ein Körper von der Analysenformel $Co(NO_2)_3(NH_3)_3$. Durch siedendes Wasser kann er in Lösung gebracht werden und krystallisiert daraus beim Erkalten gröfstenteils als bräunlichgelbes, aus feinen Nädelchen bestehendes Krystallpulver.

Die Analyse ergab für $Co(NO_2)_3(NH_3)_3$:

	Gefunden:	Berechnet:
Co	23.72 %	23.79 %
N (nach DUMAS)	34.3 „	33.87 „
NH_3 (durch Destill. mit Natronlauge).	20.12 %	20.5 „

Mit den Angaben von JÖRGENSEN verglichen, stimmt die Verbindung mit dem zuerst von ERDMANN dargestellten Kobaltriamminnitrit überein. Damit ist der Zusammenhang meines schwarzen Triammins mit den schon länger bekannten Kobaltammoniakverbindungen hergestellt, was für die theoretische Verallgemeinerung meiner Resultate über die genannte Klasse von Bedeutung ist.

Während die vorhergehenden Versuche mehr nur zur Charakteristik des Triammins $C_2S_7Co_2(NH_3)_6$ im allgemeinen beitragen, lassen die nachfolgenden Reaktionen mit ziemlicher Sicherheit schliefsen, dafs, was hier von speziellem Interesse ist, kein Ammoniak zwischen Kobalt und Schwefel gelagert sein kann. Wäre dies der Fall, so müfsten eine oder mehrere Gruppen von der Art wie $CoNH_3.S.NH_3.Co$ oder $Co.NH_3.S.C$ . . . . entstehen. Dann sollten aber die Reaktionen des Schwefelwasserstoffs oder der Thiokohlensäure eintreten. Denn überall da, wo WERNER sowohl als auch JÖRGENSEN eine Einlagerung von Ammoniakmolekülen zwischen Metallatom und Säurereste annehmen, zeigen die letzteren ihre gewöhnlichen analytischen Merkmale. So ist in den Luteosalzen $M(NH_3)_6X_3$ Halogen durch Silbernitrat fällbar oder Schwefelsäure durch Chlorbaryum.

Als besonders charakteristisch für den Schwefelwasserstoff, soweit er an starke Basen gebunden ist, gilt die Nitroprussidreaktion. Dafs auch Merkaptane und Thiokarbonate in alkalischer Lösung mit diesem Reagens intensive Färbungen liefern, habe ich in voller

Übereinstimmung mit A. OPPENHEIM gezeigt.[1] Aber unser schwarzes Kobalttriammin giebt, obwohl es sich in Wasser nicht unbeträchtlich auflöst, mit Nitroprussidnatrium weder in neutraler, noch in schwach alkalischer Lösung eine Reaktion.

Giebt man das Triammin auf ein befeuchtetes Silberstück, so entsteht ein rotbrauner Belag, der durch Wasser leicht weggespült wird, also kein Schwefelsilber sein kann.

Jodmethyl und ebenso Jodäthyl liefern selbst mit wässerigem Schwefelammon sofort intensiv nach Merkaptan riechende Substanzen. Unser schwarzes Kobaltsalz wird bei gewöhnlicher Temperatur und auch bei kurzdauerndem Sieden von den beiden Jodiden nicht angegriffen.

Die schwarze, aus Kobaltohydroxyd, Ammoniak und Schwefelkohlenstoff entstehende Triammin-Verbindung von der Formel $C_2S_7Co_2(NH_3)_6$ enthält also das Ammoniak nicht eingelagert, sondern angelagert und gleiches ist wahrscheinlich der Fall für ERDMANN's Triamminnitrit, das ja durch Einwirkung von salpetriger Säure daraus entsteht.

Es ist bereits mitgeteilt worden, dafs aus dem Triammin $C_2S_7Co_2(NH_3)_6$ durch weitere Einwirkung von Ammoniak keine ammoniakreicheren Verbindungen ohne gleichzeitige Oxydation durch den Luftsauerstoff erhalten werden konnten.

Alle weiteren Versuche, in denen nicht das zur Darstellung obiger Verbindung dienende Kobaltohydroxyd, sondern Kobaltihydroxyd (oder an der Luft oxydierte Kobaltiaksalzlösung) verwendet wurde, lieferten keine Substanzen, in denen auf ein Kobalt mehr als drei Ammoniakmoleküle sich vorfanden.

Schüttelt man frisch gefälltes Kobaltohydroxyd mit 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung, so geht die rötliche Farbe alsbald in Graubraun über. Das so entstandene Kobaltihydroxyd wird gewaschen und durch Colieren der gröfste Teil des Wassers entfernt. Dann mischt man mit 10%iger Ammoniaklösung, kühlt auf 0° ab und schüttelt mehrere Minuten lang mit Schwefelkohlenstoff vollständig durch. Die Menge des letzteren ist so zu wählen, dafs auf 2 Moleküle des zur Darstellung von Kobalthydroxyd verwendeten Kobaltosalzes etwa 3 Moleküle Schwefelkohlenstoff treffen.

Das Gemisch bleibt dann bei einer 10° nicht überschreitenden Temperatur unter zeitweisem Umschwenken stehen. Nach ein bis

[1] *Diese Zeitschr.* **12**, 162.

zwei Tagen erscheinen prächtig grünglänzende, lange Nadeln, die durch Schlemmen mit Ammoniakwasser, dann mit Methylalkohol und schliefslich mit Äther von den bisweilen schon in geringer Menge vorhandenen schwarzen, spezifisch schweren Prismen und von dem leichteren Schlamm befreit werden können. Unter dem Mikroskope betrachtet besteht die Substanz aus dünnen, langgestreckten Prismen, die im auffallenden Lichte grün, im durchscheinenden aber braunrot gefärbt sind. Wasser löst schwierig mit grünstichig gelber Farbe. Diese wird durch Zusatz von verdünnter Natronlauge auch beim Kochen nicht verändert. Absoluter Alkohol löst mit gelber Farbe.

Die Analyse ergab für $C_2S_7Co_2(NH_3)_5.2H_2O$:

	Gefunden:		Berechnet:
Co	24.63 %		24.23 %
S	45.43 „		46.00 „
C	5.31 „		4.93 „
NH_3	17.51	18.03 %	17.45 „
H	4.04 %		3.90 „

Demnach unterscheiden sich diese dünnen Prismen von den aus Kobaltohydroxyd entstehenden Rhomboëdern durch das Fehlen von einem Molekül Ammoniak und durch das Hinzutreten von zwei Molekülen Wasser.

Wahrscheinlich ist hier an Stelle der in den Rhomboëdern angenommenen Kobaltschwefelkobaltbindung:

$$(NH_3)_3CS_3{\equiv}Co{-}S{-}Co{\equiv}S_3C(NH_3)_3$$

eine Hydroxyl- und eine Sulfhydrylgruppe zu setzen. Damit steht wahrscheinlich auch die weit geringere Beständigkeit der neuen Substanz im Vergleich mit der früher dargestellten im Zusammenhang. Sie verliert nämlich schon bei gewöhnlicher Temperatur, namentlich im feuchten Zustande durch den Geruch leicht wahrnehmbare Mengen Schwefelwasserstoff.

Das zweite Wassermolekül ersetzt anscheinend das fehlende Ammoniakmolekül (vielleicht hängt damit der erwähnte Pleochroismus von Grün in Braunrot zusammen).

Wie dem auch sei, jedenfalls ist bewiesen, dafs die aus Kobaltihydroxyd, Ammoniak und Schwefelkohlenstoff zuerst entstehenden dünnen grünen Prismen nicht ammoniakreicher sind, als die aus Kobaltohydroxyd entstehenden schwarzen Rhomboëder. Gleiches gilt für die nachstehenden Körper.

Nach vier- bis fünftägigem Verweilen des mit Kobaltihydroxyd zusammengesetzten Reaktionsgemisches bei gewöhnlicher Temperatur verschwinden die grünen Nadeln vollständig und an ihre Stelle treten schwarze, matt graphitglänzende, in ganz dünnen Schichten grün durchsichtige Hornblendeförmige Prismen. Auch diese müssen durch einen Schlemmprocefs gereinigt werden, wobei zuerst mit starkem Ammoniakwasser etwa zwei Drittel als leichter aufschlemmbar von einem meist schon die schwarzen Rhomboëder enthaltenden spezifisch schwereren Rest getrennt werden. Dann erfolgt mit Methylalkohol und schliefslich mit Äther die Entfernung der etwa beigemengten, spezifisch leichten amorphen Beimischungen. Da die Krystalle verhältnismäfsig grofs sind, so gelingt ihre Isolierung vollständig.

Analyse für $CS_4CoH.3NH_3$:

	Gefunden:	Berechnet:
Co	23.44 23.53 23.83 %	23.51 %
S	51.11 %	51.00 „
NH_3	19.95 19.91 %	20.31 „

Hier liegt also die Substanz vor, aus der durch Austritt von Schwefelwasserstoff die schwarzen Rhomboëder entstehen. Ob die einfache oder die verdoppelte Formel dem wirklichen Molekulargewicht entspricht, liefs sich nicht entscheiden, da hier kein zu derartigen Versuchen geeignetes Lösungsmittel aufgefunden werden konnte. Alkohol und Äther lösen nicht, wohl aber Wasser mit ziemlich intensiver gelber Farbe. Natronlauge und ebenso Ammoniakwasser geben stark grüngelb gefärbte Lösungen. Letzteres Verhalten (gegen Ammoniak) unterscheidet die Verbindung von den schwarzen Rhomboëdern, die darin fast unlöslich sind.

Nitroprussidnatrium färbt weder die wässerige noch die natronalkalische Lösung.

Mit Ammoniakwasser befeuchtet giebt die Substanz auf einer Silbermünze keinen Fleck, mit verdünnter Natronlauge aber einen braunroten, durch Wasser leicht abzuspülenden Überzug also kein Schwefelsilber. Auch diese schwarzen Prismen enthalten daher kein Ammoniak zwischen die Metallschwefelbindungen eingelagert.

Kupferverbindungen.

Eine konz. salzsaure Kupferchlorürlösung wurde mit 10%igem Ammoniakwasser in starkem Überschufs versetzt, dann mit Eis gekühlt und nach Zusatz von Schwefelkohlenstoff kräftig durch-

geschüttelt. Nach drei Tagen war ein braunroter Klumpen entstanden, der aus lauter mikroskopischen, langen, äufserst feinen und biegsamen Haaren bestand. Alle Versuche, diese von der Flüssigkeit zu trennen, mifslangen, da schon beim Absaugen die braunrote Farbe in eine dunkelbraune überging, was die Bildung von Schwefelkupfer andeutete. Aber als das Gemisch weitere zwei Tage sich selbst überlassen blieb, entstanden prachtvoll grünglänzende Krystalle, während die roten Haare verschwanden. Durch Dekantieren, Abspülen mit Ammoniakwasser, dann Alkohol und Äther, konnte das Präparat leicht vollständig rein und trocken erhalten werden. Es waren dicke, zu Drusen vereinte, völlig undurchsichtige Täfelchen mit trapezoïden Umrissen. Der käfergrüne metallische Glanz steht an Intensität nur wenig hinter dem der Fuchsinkrystalle zurück.

In starkem Ammoniakwasser ist die Verbindung kaum löslich. Kaltes Wasser löst nicht, heifses nur sehr schwierig mit schwach gelblicher Farbe. Verdünnte Natronlauge liefert eine braune Lösung und braunschwarze Flocken.

Analyse für CS_3CuNH_3:

	Gefunden:			Berechnet:
Cu	33.77	33.32 %		33.51 %
S	50.75	50.52	51.36 %	51.06 „
C	6.02 %			6.40 „
N	7.79 „			7.44 „
H	2.03 „			1.60 „
NH_3	8.87 „			9.04 „

Es liegt also das Kuprisalz der Trithiokohlensäure vor mit einem Molekül Ammoniak verbunden.

Bemerkt mufs noch werden, dafs man dieselben grünen Krystalle einfacher aus Kupfersulfatlösung erhalten kann. Eine kalt gesättigte Lösung von Kupfervitriol wird mit dem doppelten Volumen eines 10%igen Ammoniakwassers vermischt und nach dem Abkühlen auf ca. 10° Schwefelkohlenstoff in etwas mehr als der theoretischen Menge zugefügt und kräftig durchgeschüttelt. Auch hier treten nach ca. 48 Stunden braunrote Haare und nach deren Verschwinden die beschriebenen Krystalle auf. Die überstehende Lösung ist schliefslich intensiv rotbraun gefärbt und färbt die Haut braun.

Behandelt man die grünen Krystalle bei Luftabschlufs etwa vier Tage lang mit 60%iger Essigsäure, so entstehen grünstichig bronzefarben glänzende, undurchsichtige Krystalle, die in kaltem Wasser

nicht löslich sind, mit verdünnter Natronlauge in der Hitze eine braungelbe Lösung, dann einen braunen flockigen Niederschlag geben. Nach dem Waschen mit Sprit, Äther und Schwefelkohlenstoff

Analyse für CS_3Cu_2S:

	Gefunden:	Berechnet:
Cu	48.40 %	47.36 %
S	47.69 „	48.12 „

Ammoniak konnte keines nachgewiesen werden.

Eine andere Kupferverbindung erhielt ich aus Kupfersulfat mit überschüssigem 6 %igen Ammoniakwasser und Schwefelkohlenstoff bei ca. 0°. Nach vier- bis fünfwöchentlichem Stehen hatten sich schöne, ziemlich grofse Krystalle gebildet, die durch Aufschwemmen mit der überstehenden blauen Lösung vom Schlamm befreit wurden. Nach dem Waschen mit wenig Ammoniakwasser und Pressen zwischen Papier trocknet man während einer Stunde über Schwefelsäure bei gewöhnlichem Druck. Es waren flache, schwarze, rechteckige Tafeln, unter dem Mikroskop erwiesen sie sich als rechtwinkelige, nach dem Orthopinakoïd ausgebildete, stark doppelbrechende, monosymmetrische Krystalle mit gerader Auslöschung und auffallend starkem Pleochroismus, der von Grüngelb nach tiefem Violett wechselt.

In Ammoniakwasser löst sich die Verbindung ziemlich leicht mit blauer Farbe. In kaltem Wasser erfolgt keine Auflösung. Selbst nach 14tägigem Stehen über Schwefelsäure bei gewöhnlichem Druck erfolgte keine Gewichtsabnahme, also ist kein Dissoziationsdruck weder von Wasser noch von Ammoniak vorhanden.

Analyse für $C_2S_5Cu_3(NH_3)_8O_6$:

	Gefunden:	Berechnet:
Cu	32.80 %	33.10 %
S	27.63 „	28.02 „
NH_3	17.50 „	17.86 „
C	4.22 „	4.20 „
H	3.61 „	3.15 „

In verdünnter Natronlauge löst sich die Substanz zwar nicht auf, doch werden die Krystalle oberflächlich hellbläulich, mit stärkerer Natronlauge erfolgt schon in der Kälte vollständige Zersetzung, wobei eine hellblaue Mischung von Cuprihydroxyd mit einem bis jetzt nicht näher charakterisierten Körper zurückbleibt, während Schwefel-

säure an die Lauge übergeht. Beim Kochen mit Natronlauge entstehen dunkelbraune Flocken. Stark verdünnte, etwa 1%ige Salzsäure giebt namentlich beim Erwärmen eine hellgraue unlösliche Substanz, während 20%ige Salzsäure teilweise mit grüngelber Farbe löst unter Hinterlassung eines weifslichen Rückstandes.

Wie das Verhalten gegen Natronlauge zeigt, ist ein Teil des Schwefels als Schwefelsäure und ein Teil des Kupfers als Oxydsalz, nicht als Sulfid vorhanden, was dadurch bestätigt wird, dafs die Verbindung in Ammoniakwasser mit blauer Farbe löslich ist. Der Kohlenstoff mufs dem Sauerstoff- und Schwefelgehalt zufolge teilweise mit Sauerstoff verbunden sein, also wahrscheinlich als Dithiokohlensäure vorliegen. Man kann demnach die Analysenformel auflösen in $(CS_2O)_2SO_4Cu_3(NH_3)_6$.

Interessant ist vor allem der Vergleich dieser Verbindung mit der vorher erwähnten hinsichtlich der Anzahl der auf je ein Kupferatom treffenden Ammoniakmoleküle. Während dort für ein Atom nur ein Molekül Ammoniak gebunden war, sind es hier deren zwei. Man mufs sich aber nur vergegenwärtigen, dafs in dem Körper CS_3CuNH_3 nur Kupferschwefelbindungen möglich sind, während das sauerstoffreiche Kuprisalz der Dithiokohlensäure zweifellos Kupfersauerstoffbindungen enthält, um ebenso wie bei den Kobaltsalzen zu dem Schlusse zu kommen, dafs die Schwefelmetallverbindungen die Fähigkeit, sich mit Ammoniak zu vereinigen, in quantitativ vermindertem Mafse besitzen; und dies findet eine Erklärung in der Vorstellung, dafs Ammoniak sich zwischen die Bindung eines Schwermetalls mit Schwefel nicht einlagern, sondern dafs es sich nur ans Metallatom anlagern kann.

Zinkverbindungen.

Krystallisiertes Zinksulfat wurde mit viel starkem (10%igen) Ammoniakwasser bis zur Lösung versetzt und dann das dreifache Volum dieses letzteren zugefügt. Nach dem Abkühlen auf 5° wurde mit Schwefelkohlenstoff durchgeschüttelt. Nach etwa 24 Stunden schied sich ein helllachsfarbenes Pulver ab, das aus Prismen bestand, an deren Enden Pyramiden aufgesetzt waren.

Die Analyse der über Schwefelsäure zwei Stunden lang getrockneten Substanz ergab für $CS_3Zn(NH_3)_2$:

	Gefunden:	Berechnet:
Zn	31.77 %	31.4 %
S	46.91 „	46.37 „
NH_3	16.62 „	16.42 „
C	5.6 „	5.8 „
H	3.08 „	2.9 „

Es liegt also das Zinksalz der Trithiokohlensäure mit 2 Molekülen Ammoniak verbunden vor.

Besonders schnell reagiert mit Schwefelkohlenstoff eine Lösung von Cadmiumsulfat in starkem Ammoniakwasser. Schon nach 2 bis 3 Stunden entstehen glänzende, fast farblose, doppelbrechende Plättchen, die unter der Flüssigkeit mehrere Tage lang beständig sind, beim Versuche aber, sie zu trocknen, sehr schnell in Schwefelcadmium übergehen, so dafs es bisher nicht möglich war, die Substanz zu analysieren.

Platinverbindungen.

Wie zu erwarten, sind die Metalle Platin, Iridium und Rhodium ganz hervorragend befähigt, sich als Thiokarbonate mit Ammoniak zu verbinden. Zwar sind meine Versuche auf diesem Gebiete noch lange nicht zum Abschlufs gelangt, doch möchte ich hier die bereits erlangten Resultate mitteilen, da sie meine aus der Untersuchung der Kobaltverbindungen gezogenen Schlüsse wesentlich befestigen.

Platinchlorürchlorkalium, aus Platinchloridchlorkalium mit schwefliger Säure dargestellt, wurde mit starkem Ammoniakwasser und Schwefelkohlenstoff geschüttelt. Nach drei Tagen hatten sich lange rote Prismen von gerader Auslöschung gebildet. In Wasser sind diese bei gewöhnlicher Temperatur nicht löslich, auch nicht in kalter Ammoniak- oder Natronlösung. Beim Erhitzen mit den beiden letzteren färbt sich die Flüssigkeit schwach rotgelb. Zur Analyse wurde fünf Stunden lang im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse für $Pt(NH_3)_2S_3C + 1H_2O$:

	Gefunden:		Berechnet:
Pt	54.65	55.09 %	54.93 %
S	26.71 %		27.04 „
NH_3	9.07 „		9.56 „
C	3.48 „		3.38 „
H	2.35 „		2.25 „

Das in die Formel aufgenommene Molekül Wasser ist nur locker gebunden, denn bei viertägigem Verweilen im Vakuum über Schwefelsäure erfolgte Gewichtskonstanz mit einer Abnahme von 4.6 %, während der Verlust des einen Wassermoleküls 5.07 % betragen würde. Ammoniak scheint im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu entweichen.

Unsere Verbindung ist der Analyse nach entweder ein Platosammin oder ein Platosemidiammin, denn in diese beiden Klassen teilt man die Platoverbindungen mit zwei Molekülen Ammoniak auf ein Metallatom ein.

Blomstrand giebt den Platosamminen die Formel 1. $Pt.{}^{NH_3.X}_{NH_3.X}$,
die Semidiammine aber schreibt er 2. $Pt.{}^{NH_3NH_3.X}_{X}$.

Unsere Substanz enthält für X den Rest der Trithiokohlensäure und müfste sowohl nach 1. wie nach 2. die Ammoniakmoleküle zwischen Schwefel und Platin eingelagert enthalten, in welchem Falle sowohl mit Jodäthyl wie auch mit Nitroprussidnatrium nach S. 271 dieser Abhandlung die dort erwähnten Reaktionen eintreten sollten.

Mit einer wässerigen Lösung von Nitroprussidnatrium giebt die Substanz keine Färbung, auch nicht auf Zusatz von verdünnter Natronlauge. Jodmethyl bringt selbst beim Kochen keinen Merkaptan oder Methylsulfidgeruch hervor. Befeuchtet man die roten Krystalle auf einer Silbermünze mit verdünnter Natronlauge, so entsteht selbst nach 10 Minuten kein Fleck.

Ich kann daher auch hier keine Einlagerung von Ammoniak zwischen die Metallschwefelbindung annehmen; das Platin kann ebenso wie das Kobalt Metallammoniakverbindungen bilden, in denen Ammoniak angelagert ist, was die Anwendung der Blomstrand'schen Formeln in diesem Falle ausschliefst. Ob für die Chloride von Peyrone und von Reiset die alte Auffassung noch zulässig ist, will ich erst dann entscheiden, wenn mir die Darstellung meiner Substanz aus einem dieser beiden Körper gelungen ist.

Unter gewissen, leider noch nicht vollkommen festgestellten Bedingungen, zu denen aber in erster Linie Abkürzung der Einwirkungsdauer und starke Abkühlung gehören, entsteht aus Platinchlorürchlorkalium, Ammoniak und Schwefelkohlenstoff ein in prächtig roten feinen Nadeln krystallisierendes Salz von der Formel

$$Pt_2Cl_2(NH_3)_4S_3C.$$

Gefunden:		Berechnet:
Pt	61.45 %	61.23 %
S	14.04 „	15.07 „
Cl	11.51 „	11.14 „
N	8.71 „	8.79 „
C	2.02 „	1.88 „
H	2.01 „	1.88 „

Der beträchtliche Fehler in der Schwefelbestimmung erklärt sich daraus, dafs wegen Substanzmangel Chlor und Schwefel in einer Partie bestimmt wurden und zwar nach dem Aufschliefsen mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat im Einschmelzrohr. Das Chlorsilber mufste von dem ausgeschiedenen Platinoxyd durch wiederholtes Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salpetersäure so gut als möglich getrennt werden. Dann wurde im Wasserstoffstrome reduziert, mit verdünnter Salpetersäure gelöst und im Filtrat das Silber mit Salzsäure gefällt.

Der Schwefel wurde aus der mit Salzsäure vom überschüssigen Silbernitrat befreiten Lösung als Baryumsulfat gefällt.

Der Chlorgehalt unserer Verbindung könnte nun zu der Ansicht führen, dafs ein Doppelsalz eines Ammoniakplatinchlorürs $Pt(NH_3)_2Cl_2$ mit dem vorher beschriebenen Ammoniakplatothiokarbonat vorliege. Ich will aber hier einer späteren Publikation vorgreifend bemerken, dafs meine Versuche mit der Substanz diese aus zwei Molekülen Platinchlorür durch Ersatz von zwei Chloratomen gegen den Rest der Trithiokohlensäure hervorgegangen erscheinen lassen. Die Ammoniakmoleküle sind wahrscheinlich gleichmäfsig auf die beiden Platinatome verteilt, so dafs man auflösen kann in

$$(NH_3)_2ClPt—SCSS—PtCl(NH_3)_2.$$

Erwähnt soll noch werden, dafs es mir gelungen ist, auch aus dem Platinchloridchlorammon mit Ammoniak und Schwefelkohlenstoff eine wohldefinierte Substanz zu erhalten. Zuerst entsteht ein vollkommen amorphes Pulver und eine intensiv rotbraune Lösung. Letztere scheidet beim Eindunsten über Ätzkali glänzende schwarze Kryställchen ab. Diese sind in Sprit, wie auch in absolutem Alkohol ziemlich beträchtlich löslich mit rotstichig gelber Farbe. Wasser löst nur schwierig, verdünnte Natronlauge aber sehr leicht mit schön gelbroter Farbe. Nitroprussidnatrium gab keine Reaktion. Mit Natronlauge auf eine Silbermünze gebracht, lieferte die Substanz einen rotbraunen Belag, der sich leicht abspülen liefs.

Nach einstündigem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure entsprach die Zusammensetzung der Formel $C_2S_5PtNH_3$.

	Gefunden:	Berechnet:
Pt	49.34 %	49.24 %
S	39.96 „	40.4 „
N	3.29 „	3.53 „
C	5.68 „	6.06 „
H	1.40 „	0.75 „

Wahrscheinlich liegt hier das Platosalz einer Pyrothiokohlensäure mit Ammoniak verbunden vor.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Jannar 1897.

Ferrialkalisalze der schwefligen Säure.

Von

KARL A. HOFMANN.

(Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

Dafs sich Eisenhydroxyd in wässeriger schwefliger Säure mit roter Farbe auflöst, ist schon seit längerer Zeit bekannt.[1] Das in der Lösung befindliche Ferrisulfit konnte noch nicht isoliert werden, da schon nach kurzem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur Entfärbung eintritt unter Bildung von Ferrosulfit, Ferrosulfat[2] respektive Ferrodithionat.[3]

Nach MUSPRATT[4] und KOENEN[5] fällen Alkalien aus der roten Lösung des Ferrisulfits gelbe Niederschläge, die Doppelverbindungen von basischem Ferrisulfit mit Alkalisulfit darstellen sollen. KARL SEUBERT und M. ELTEN[6] liefsen Eisenchlorid und Natriumsulfit im Verhältnis von zwei zu drei Molekülen auf einander einwirken und erhielten ein basisches Ferrisulfit.

Ich habe nun eine Reihe von krystallisierten und zum Teil durch Glanz und Färbung ausgezeichneten Verbindungen hergestellt, die Eisenoxyd und Alkali an schweflige Säure und an Schwefelsäure zugleich gebunden enthalten. Base und Säure finden sich aber stets in solchen Verhältnissen, wie sie neutralen, oder, in einem Falle, sogar sauren Salzen entsprechen, so dafs also meine Untersuchung die oben erwähnten basischen Verbindungen nicht weiter berührt.

---

[1] GÉLIS, *Chem. Centralbl.* 1862, S. 896 und BERTHIER, *Ann. Chem. Phys.* **50**, 377.

[2] BERTHIER, l. c.

[3] GÉLIS, *Ann. Chem. Phys.* [3] **65**, 222.

[4] *Lieb. Ann.* **64**, 240.

[5] *Pogg. Ann.* **63**, 444.

[6] *Diese Zeitschr.* **4**, 86.

In der Fortsetzung meiner zum Teil in Gemeinschaft mit Herrn WIEDE geführten Untersuchungen über Eisennitrosoverbindungen[1] brachte ich auf den wichtigsten Repräsentanten dieser Klasse, nämlich das Kaliumeisenheptanitrososulfonat $KS_3Fe_4(NO)_7$ Natriumbisulfitlösung zur Einwirkung. Es geschah dies in der Hoffnung, so die Nitrosogruppen zu einer der Bildung der stickoxydschwefligen Säure analogen Reaktion veranlassen zu können. Verwendet wurden: Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Heptasalz in Sprit zu 100 ccm und 50 ccm einer käuflichen Natriumbisulfitlösung. Erst nach mehreren Tagen bei gewöhnlicher Temperatur war eine Substanz gebildet, die in schön gelben Kryställchen sich zu Boden setzte, doch nahm dann die Menge selbst nach 14 Tagen noch immer zu, woraus hervorgeht, daſs die Reaktion äuſserst träge und langsam verläuft. Die noch immer tiefbraun gefärbte überstehende Lösung schied beim Einengen erhebliche Mengen unverändertes Heptasalz ab. Das Ungelöste wurde mit Alkohol und dann mit wenig Wasser gewaschen und lieferte so eine schön gelbe glänzende Krystallmasse, die unter dem Mikroskope gelbe, doppelbrechende Nädelchen von gerader Auslöschung zeigte.

In kaltem Wasser ist der Körper unlöslich, wenigstens ist die überstehende Flüssigkeit nach 10 Minuten langer Digestion farblos und giebt weder mit Ferro- noch mit Ferricyankalium eine Färbung.

Beim Kochen mit Wasser verwandeln sich die glänzenden Kryställchen in rotbraune Flocken, das farblose Filtrat giebt mit Ferricyankalium, nicht aber mit Ferrocyankalium Bläuung, enthält also Ferrosalz. Die braunen Flocken bestehen im wesentlichen aus Ferrihydroxyd. 20 $^0/_0$ige Salzsäure löst in der Kälte sofort auf mit hellgelber Farbe. Diese Lösung giebt mit Ferrocyankalium sofort einen dichten blauen Niederschlag, während Ferricyankaliumlösung sich nur braun färbt. Es ist also in der kalt bereiteten verdünnt salzsauren Lösung alles Eisen in der Ferriform enthalten; die ursprüngliche Substanz ist mithin ein Ferrisalz. Um Irrungen zu begegnen, bemerke ich hier, daſs das zum Nachweis reduzierender Substanzen, wie z. B. der schwefligen Säure dienende Gemisch von Ferricyankalium- und Ferrichloridlösung mit wässeriger schwefliger Säure bei $+10^0$ zunächst keine nennenswerte Farbenänderung erfährt. Bei 20^0 färbt sich die braune Mischung nach etwa fünf Minuten grün und bei vierzig Grad entsteht rasch ein blauer Nieder-

[1] *Diese Zeitschr.* 8, 318 und 9, 295.

schlag. Nach dem Kochen der verdünnt salzsauren Lösung unserer Substanz ist neben viel Ferrisalz auch etwas Ferrosalz nachweisbar.

Zur Analyse trocknete man drei Stunden über Ätzkali bei gewöhnlichem Druck.

Für $Fe_2S_5K_4O_{16}.5H_2O$:

	Gefunden:	Berechnet:
Fe	14.64 %	14.47 %
K	19.94 „	20.15 „
S	20.32 „	20.67 „

Zur Eisen-Kaliumbestimmung wurde mit verdünnter Salpetersäure oxydiert und dann mit Ammoniak gefällt. Der Schwefel wurde vor der Fällung mit Chlorbaryum durch zweistündiges Erwärmen mit Bromwasser zu Schwefelsäure oxydiert.

Dafs alles Eisen in der Ferriform vorlag, geht aus dem oben erwähnten Verhalten der verdünnt salzsauren Lösung gegen Ferro- und Ferricyankalium hervor.

Der Oxydationsgrad der fünf in obiger Formel enthaltenen Schwefelatome liefs sich angenähert in folgender Weise bestimmen. Eine gewogene Menge der Substanz wurde mit heifser ca. 1%iger wässeriger Salzsäure übergossen und eine Stunde lang zur Vertreibung des Schwefeldioxyds gekocht. Chlorbaryum fällte alsdann 5.1 % Schwefel, also noch nicht $^1/_4$ des Gesamtschwefels, der 20.67 % beträgt.

Enthält der Körper auf zwei Eisenatome vier Moleküle schwefliger Säure und ein Molekül Schwefelsäure, so sollten 4.1 % Schwefel ohne Oxydation fällbar sein. Zwei Moleküle Schwefelsäure würden 8.2 % liefern. Die gefundene Zahl 5.1 liegt zwar um 1 höher als die einem Molekül Schwefelsäure entsprechende, doch läfst sich dies leicht aus dem oxydierenden Einflufs des vorhandenen Ferrisalzes erklären; enthält doch die salzsaure Lösung, wie früher angegeben, nach dem Kochen nachweisbare Mengen Ferrosalz, während bei gewöhnlicher Temperatur verdünnte Salzsäure zunächst nur Ferrisalz in Lösung bringt.

Wie stark die oxydierende Wirkung des letzteren sein kann, zeigt folgender Versuch. Eine Probe wurde mit destilliertem Wasser ohne Zusatz von Säure zwei Stunden lang im offenen Becherglase zum Sieden erhitzt, dann mit verdünnter Salzsäure angesäuert und nach $^1/_2$ Stunde mit Chlorbaryum gefällt. Resultat: 16.5 % oder

$^4/_5$ des Gesamtschwefels. Da das vorhandene Ferrieisen die 5.1 % fällbaren Schwefels nur auf 8.2 % erhöhen kann, so ist das weitere Plus, nämlich 8.3 %, durch den Luftsauerstoff bewirkt worden, wobei wahrscheinlich dies Eisenoxyd als Überträger wirksam war, denn es befand sich vor dem Ansäuern als braune Flocken in der Flüssigkeit suspendirt.

Titrimetrisch wurde die Oxydationsstufe des Schwefels dadurch festgestellt, dafs die gewogene Substanz mit einer genau bestimmten Menge einer mit Schwefelsäure angesäuerten Permanganatlösung übergossen und damit bis zur Lösung digiriert wurde. Dann titrierte man den Überschufs des Oxydationsmittels mit Mohr'schem Salz zurück. Auf 100 Teile Substanz wurden 8.15 Teile Sauerstoff aufgenommen, das ist auf das Gewicht obiger Formel berechnet 63.1 Teile oder rund vier Atome Sauerstoff. Dies stimmt genau mit der aus der direkten Fällbarkeit des Schwefels gezogenen Annahme, dafs vier Moleküle schwefliger Säure vorhanden sind neben einem Molekül Schwefelsäure. Die Formel ist daher aufzulösen in

$$Fe_2^{III}.(SO_3)_4.SO_4.K_4 + 5H_2O.$$

Durch monatelange Digestion von Heptasalz mit überschüssigem wässerigen Natriumbisulfit unter Luftabschlufs und bei $+4^0$ wurde eine in prächtig glänzenden dunkelgelben Blättern krystallisierende Substanz erhalten. Diese zeigte unter dem Mikroskope starke Doppelbrechung und sehr lebhafte Polarisationsfarben. In Wasser bei gewöhnlicher Temperatur war die Verbindung kaum löslich, beim Kochen mit und ohne Salzsäurezusatz verhielt sie sich der vorhergehenden vollkommen gleich. Nach zweistündigem Verweilen über Schwefelsäure bei vermindertem Druck war die Zusammensetzung: $FeS_3O_{10}K_3$.

	Gefunden:		Berechnet:
Fe	12.89 %	12.7 %	13.05 %
S	22.7 „	22.67 „	22.37 „
K	26.86 „		27.27 „
N	0.15 „		0.00 „

Saurer Permanganatlösung gegenüber betrug der Sauerstoffverbrauch 7.12 % oder auf das Formelgewicht 30.7 Teile, also annähernd 2 Atome Sauerstoff. Da den qualitativen Prüfungen zufolge alles Eisen in der Ferriform vorliegt, so beweist die Titration das Vorhandensein von zwei Molekülen schwefliger Säure, so dafs die Formel sich erweitern läfst zu:

$$Fe^{III}(SO_3)_2SO_4K_3.$$

Die beiden eben beschriebenen zwei Körper wurden aus Eisennitrosoverbindungen durch Einwirkung von Natriumbisulfitlösung erhalten. Die hierbei stattfindende, träge Reaktion liefert vollkommene Abbauprodukte der Eisennitrosogruppen insofern als in den entstehenden Ferrisalzen kein Stickstoff mehr vorkommt. Charakteristisch ist das gleichzeitige Vorhandensein von schwefliger Säure und von Schwefelsäure. Gleiches gilt für die nun zu beschreibenden aus Eisenammonalaun und Alkalibisulfiten entstehenden gelbroten Salze.

Fein gepulverter Eisenammonalaun wird durch Kaliumbisulfitlösung schon nach wenigen Stunden in ein gelbrotes Pulver verwandelt, das nach mehrwöchentlichem Verweilen unter der Flüssigkeit bei Luftabschlufs krystallinische Beschaffenheit annahm. Es waren aus feinen doppelbrechenden Nadeln gebildete Globuliten. Nach dem Absaugen wurde mit etwas schweflige Säure enthaltenden Wasser gewaschen, dann 4 Stunden im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse für FeS_2O_7K:

	Gefunden:	Berechnet:
Fe	20.9 %	20.6 %
S	23.64 „	23.4 „
K	14.15 „	14.28 „
NH_3	Keine Spur	0.00 „

Die Titration mit Permanganat ergab auf 100 Teile Substanz 6.4 Teile verbrauchten Sauerstoff. also auf das Gewicht der vorstehenden Formel 17.2 oder annähernd 1 Atom. Man darf mithin schreiben

$$FeSO_3.SO_4K.$$

Unsere Verbindung leitet sich demnach vom Eisenammonalaun durch Austausch des Ammoniums gegen Kalium und durch Verdrängung eines Moleküls Schwefelsäure durch ein Molekül schweflige Säure auf jedes Ferriatom ab.

Zum Unterschiede vom Alaun wird sie von kaltem Wasser nur sehr schwierig gelöst. wobei ausschliefslich Ferrisalz nachweisbar ist. Beim längeren Erhitzen mit viel Wasser auf 80—90° geht viel Ferrosulfat und Kaliumsulfat in Lösung, während ein gelber Rückstand hinterbleibt, der von verdünnten Säuren nur schwierig unter Schwefeldioxydentwickelung gelöst wird.

Verdünnte Salzsäure liefert schon in der Kälte eine schön gelbe

Lösung, die mit Ferrocyankalium sofort einen blauen Niederschlag giebt, mit Ferricyankalium aber erst beim Erhitzen.

Da bei der Einwirkung von Kaliumbisulfitlösung das Ammonium durch Kalium ausgetauscht wird, so wurde zur Darstellung der Ammonverbindung Ammoniumbisulfitlösung verwendet. Später zeigte es sich, dafs Natriumbisulfit ebenso wirkt, indem Natrium das Ammonium nicht verdrängt.

Beide Lösungen führen den Alaun sehr bald in ein lebhaft gelbrotes Pulver über, das nach längerem Verweilen unter der überschüssigen Bisulfitflüssigkeit eine krystallinische Beschaffenheit annimmt, nämlich wie die Kaliumverbindung aus feinen doppelbrechenden Nädelchen gebildete Globuliten darstellt. Nach dem Absaugen wurde mit wenig schweflige Säure enthaltendem Wasser gewaschen und dann 12 Stunden auf Thon über Schwefelsäure bei gewöhnlichem Druck getrocknet.

Für $FeNH_4S_2O_7 + 1H_2O$:

	Gefunden:		Berechnet:
Fe	20.60	21.01 %	20.74 %
S	23.70	23.67 „	23.7 „
NH_3	6.47 %		6.29 „
H_2O	6.16 „		6.06 „

(V 110° als Verlust).

Drei Tage über Ätzkali getrocknet, ist die Substanzwasser frei.

Die Ammoniakbestimmung geschah durch Destillation mit Natronlauge, Auffangen in verdünnter $^2/_{10}$-norm.-Schwefelsäure und Zurücktitrieren.

Mit Permanganat und verdünnter Schwefelsäure wurden auf 100 Teile Substanz 6.5 Teile Sauerstoff zugeführt, also annähernd 1 Atom auf das Gewicht der Analysenformel.

Auch hier darf also eine Auflösung zu $FeSO_3SO_4NH_2 + 1H_2O$ erfolgen.

In kaltem, wie in heifsem Wasser ist der Körper kaum löslich, beim längeren Kochen mit Wasser bleibt ein rotes Pulver ungelöst, während etwas Schwefeldioxyd entweicht.

Mit verdünnter Salzsäure entstand schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch eine gelbe Lösung, während Schwefel-

dioxyd entwich. Ferricyankaliumlösung färbte sich damit nur gelbgrün, erst beim Kochen entstand ein dichter blauer Niederschlag. Ferrocyankalium gab mit der kaltbereiteten salzsauren Lösung sofort einen massenhaften blauen Niederschlag. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure entwich Schwefeldioxyd in Menge. Die gelbe Lösung enthielt Ferro- und Ferrisalz.

Ammoniak- und auch verdünnte Alkalilösungen verwandeln schon in der Kälte die rotgelbe Substanz in braune Flocken.

Aus mit Salzsäure angesäuerter Jodkaliumlösung wird kein Jod frei gemacht. Dagegen wird Jodkaliumlösung entfärbt.

Nach alldem enthält die Verbindung neben Ammoniak ursprünglich alles Eisen in der Ferriform verbunden mit Schwefelsäure und Schwefligersäure.

Da das Kaliumeisenheptanitrososulfonat durch Ammonbisulfitlösung bei gewöhnlicher Temperatur selbst nach monatelangem Stehen nicht verändert wurde, so war die Darstellung anderer ammoniakhaltender Verbindungen nicht möglich.

Ein Eisennatriumdoppelsalz von der Formel $FeS_3O_{10}Na_3 + 6H_2O$ entsteht bei mehrtägiger Einwirkung von Natriumbisulfit auf das in Sprit gelöste Natronsalz der Heptasäure. Durch öfteres Schütteln mufs man innige Mischung bewirken, die Temperatur soll 15° nicht übersteigen. Unverändertes Heptasalz und überschüssiges Natriumbisulfit werden durch Waschen mit wenig Wasser und Sprit entfernt.

Die Substanz besteht aus kleinen glänzenden gelben flachen Prismen von schwacher Doppelbrechung und gerader Auslöschung. Mit unbewaffnetem Auge betrachtet, stellt sie ein schön orangegelbes glänzendes schuppiges Pulver vor. Zur Analyse wurde 4 Stunden lang über Schwefelsäure bei gewöhnlichem Druck getrocknet.

Für $FeS_3O_{10}Na_3.6H_2O$:

	Gefunden:	Berechnet:
Fe	11.80 %	11.45 %
S	19.24 „	19.63 „
Na	14.13 „	14.11 „
H_2O	22.70 „	22.04 „
(bei 110° ausgetrieben).		

Aus angesäuerter Permanganatlösung nahm die Substanz 6.9 % ihres Gewichtes an Sauerstoff auf, also für das Gewicht obiger Formel 33.8 oder rund zwei Atome Sauerstoff.

Kocht man mit heifser verdünnter Salzsäure bis der Schwefeldioxydgeruch verschwunden und versetzt dann mit Chlorbaryumlösung, so fallen 6.90 % (auf die Substanz berechnet) Schwefel nieder. Die Annahme, dafs auf ein Atom Eisen eine Molekül Schwefelsäure trifft, erfordert 6.53 % direkt fällbaren Schwefel.

Die Analysenformel läfst sich daher erweitern zu

$$Fe^{III}(SO_3)_2SO_4Na_3 + 6H_2O.$$

Bis auf den Krystallwassergehalt liegt also vollständige Analogie mit dem Seite 285 beschriebenen Kalisalze vor.

Kaltes Wasser löst die Verbindung nicht auf. Verdünnte Salzsäure liefert auch hier eine gelbe Lösung, in der nur Ferrieisen vorhanden ist. Erst nach dem Erhitzen zeigt die salzsaure Lösung mit Ferricyankalium auch Ferroreaktion.

Löst man frisch gefälltes Ferrihydroxyd in einer konz. (30 %igen) Lösung von Natriumbisulfit unter Zusatz von wässeriger schwefliger Säure (auf 100 ccm Bisulfitlösung 10 ccm Säurelösung), so entsteht eine tief braunrote Flüssigkeit, aus der sich beim Eindunsten über Schwefelsäure zuerst eine rote amorphe Substanz abscheidet. Entfernt man diese von Zeit zu Zeit, so krystallisieren schliefslich gelbe und grünliche Krystalle heraus. Erstere sind der mikroskopischen Prüfung zufolge mit dem vorher beschriebenen Natronsalze identisch. Die grünlichen Krystalle erhielt ich durch längere Behandlung des auskrystallisierten Gemisches mit einer wässerigen Natriumbisulfitlösung im lose bedeckten Becherglase. Es bildete sich nach mehreren Wochen ein hellolivgrüner Teppich, der aus lebhaft glänzenden, feinen, verfilzten Nädelchen mit gerader Auslöschung bestand. Zur Analyse wurde der Körper nur auf Thon getrocknet.

Für $Fe_2S_5O_{16}Na_2H_2 . 2H_2O$:

Gefunden:	Berechnet:
Fe 18.50 %	18.3 %
S 26.37 „ (aus der Summe des flüchtigen und nicht flüchtigen Teiles)	26.14 „
Na 7.41 %	7.41 %
H_2O 9.3 „ (bei 110° ausgetrieben).	8.82 „

Um zu erfahren, wie viel Schwefel als Schwefligesäure und als Schwefelsäure vorliegt, wurde in einem kleinen Rundkolben mit ver-

dünnter Salzsäure in einer Kohlensäureatmosphäre gelöst und durch Kochen das Schwefeldioxyd in eine mit Bromwasser gefällte Vorlage übergetrieben. Der flüchtige Anteil enthielt 20.2 % Schwefel, der nicht flüchtige Rückstand im Kolben 6.17 %, was in Summa die oben mitgeteilte Zahl 26.37 liefert. Berücksichtigt man nun, daſs schweflige Säure selbst unter den von mir eingehaltenen Bedingungen: rasches Aufkochen mit verdünnter Salzsäure, durch das entstehende Ferrichlorid teilweise oxydiert wird, so läſst sich annehmen, daſs die Verbindung ein Molekül Schwefelsäure und vier Moleküle schweflige Säure enthält. Dies erfordert nämlich 20.9 % Schwefel im flüchtigen Teil und 5.2 % im Rückstand. Da in derselben Weise wie S. 283 mitgeteilt, der Nachweis geführt wurde, daſs alles Eisen in der Ferriform vorliegt, so läſst sich die Formel auflösen zu $Fe_2^{III}SO_4(SO_3)_4H_2Na_2 + 2H_2O$. Aus ungesäuerter Permanganatlösung wurden 10.1 Teil Sauerstoff aufgenommen, also auf das Formelgewicht 4 Atome, was 4 Moleküle schwefliger Säure entspricht.

Diese Natronverbindung ist demnach ein saures Salz derselben Säure, die dem S. 284 beschriebenen Kalisalz zu Grunde liegt. Der leichteren Übersicht halber sollen hier die im Vorhergehenden mitgeteilten Darstellungsweisen und Formeln der sechs verschiedenen Substanzen zusammengestellt werden, jedoch in anderer Reihenfolge als vorhin.

1. $Fe^{III}SO_3SO_4K$ aus Ferriammonsulfat und Kaliumbisulfit.
2. $Fe^{III}SO_3SO_4NH_4 + 1H_2O$ aus Ferriammonsulfat und Ammonium- oder Natriumbisulfit.
3. $Fe^{III}(SO_3)_2SO_4K_3$ aus Kaliumeisenheptanitrososulfonat und Natriumbisulfit.
4. $Fe^{III}(SO_3)_2SO_4Na_3 + 6H_2O$ aus Natriumeisenheptanitrososulfonat in Weingeist mit Natriumbisulfitlösung.
5. $Fe_2^{III}(SO_3)_4SO_4K_4 + 5H_2O$ aus Kaliumeisenheptanitrososulfonat in Weingeist mit Natriumbisulfitlösung.
6. $Fe_2^{III}(SO_3)_4SO_4Na_2H_2 + 2H_2O$ aus Ferrihydroxyd mit Natriumbisulfit und schwefliger Säure.

Da überall neben schwefliger Säure auch Schwefelsäure enthalten ist, so kann von einer Analogie mit den Salzen der kobaltischwefligen[1] Säure nicht die Rede sein, wenn auch die Stellung von Eisen und Kobalt im System der Elemente eine Übereinstimmung in den Sulfitverbindungen als möglich erscheinen lieſse. Ob in unserem Falle die Annahme von komplexen, aus Eisenhydroxyd,

---

[1] BERGLUND, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1874**, 461.

schwefliger und Schwefelsäure gebildeten Säuren berechtigt ist, läfst sich nicht mit Bestimmtheit sagen, da keine Leitfähigkeitsbestimmungen gemacht werden konnten; denn sämtliche Substanzen sind in Wasser von gewöhnlicher Temperatur sehr schwer und dann wohl nur unter teilweiser Veränderung (Übergang des Ferrieisens in die Ferroform) löslich.

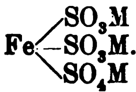
Aber gerade die Schwerlöslichkeit scheint mir zu Gunsten einer solchen Annahme zu sprechen, da Ferrisulfit selber, wie es in der aus Eisenhydroxyd und wässeriger schwefliger Säure entstehenden roten Lösung vorhanden sein mag, in Wasser sehr leicht löslich ist. Dazu kommt noch das zum Teil überraschend schöne Äufsere, insbesondere der lebhafte Glanz, den besonders die unter 3 und 6 genannten Substanzen zeigen.

Aus 1, 2, 3 und 5 geht hervor, dafs ähnlich wie in den Alaunen die Kalium- und Ammoniumverbindungen die Natrium enthaltenden an Bildungstendenz übertreffen; denn wenn im ursprünglichen Gemisch eine der beiden ersten vertreten sind, so enthält das Reaktionsprodukt kein Natrium. Die Bidungsweise von 1 zeigt ferner, dafs Ammonium vom Kalium verdrängt werden kann, wenn Ferriammonsulfat und Kaliumbisulfit auf einander einwirken. In diesem Falle kommt wie bei 2 nur ein teilweiser Ersatz der Schwefelsäure des Alauns gegen schweflige Säure zustande. Da auch die übrigen aus Heptasalz und meist im Überschusse angewandter Bisulfitlösung entstehenden Verbindungen beide Säuren enthalten, so scheint dies wohl der Beachtung wert. Alle aufgezählten Formeln lassen sich, wie leicht ersichtlich, so konstruieren, dafs bei jedem Ferrieisen nur eine Hydroxylgruppe mit Schwefelsäure reagiert hat, während die beiden anderen sich mit schwefliger Säure absättigen. So läfst sich z. B. die verhältnismäfsig komplizierte Verbindung 5 formulieren zu

$$\begin{array}{l} Fe \begin{cases} SO_3K \\ SO_3K \\ O \end{cases} \\ \qquad\qquad SO_2 \\ Fe \begin{cases} O \\ SO_3K \\ SO_3K \end{cases} \end{array}$$

und annalog die zuletzt unter 6 stehende Substanz.

Für 1 und 2 ist vielleicht anzunehmen $Fe \begin{cases} O \\ O \end{cases}\!\!SO \atop \quad \backslash SO_4M$ und für 3 und 4



$$Fe \begin{cases} SO_3M \\ SO_3M. \\ SO_4M \end{cases}$$

Diese Auffassungsweise hat insofern etwas Verlockendes an sich, als sie weiteren Spekulationen in betreff der Verschiedenheit des einen Hydroxyls im Ferrihydroxyd gegenüber den beiden anderen schon im Ferrohydroxyd vorhandenen Hydroxylgruppen den Weg zu öffnen scheint.

Ich werde in einer späteren Publikation auf diese interessante Frage zurückkommen.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Januar 1897.

Reaktionen von Merkaptiden mit Alkyljodiden.

Von

K. A. Hofmann und W. O. Rabe.

(Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

Die Merkaptide der Schwermetalle haben in neuester Zeit unser Interesse erregt, da ihre ausführliche Untersuchung einen näheren Einblick in gewisse, zur Zeit noch dunkle Gebiete versprach. Hier ist zuerst zu nennen die merkwürdige Klasse von Verbindungen, welche durch Anlagerung von Metallchloriden, wie Quecksilberchlorid oder Platinchlorür an Alkylsulfide entstehen. Blomstrand[1] und seine Schüler haben sich das grofse Verdienst erworben, diese Reaktion am Platinchlorür in zahlreichen Beispielen zu studieren, sind aber in theoretischer Hinsicht zu Ergebnissen gelangt, die keine allgemeine Anerkennung gefunden haben. Dafs für die Lösung der hier schwebenden Fragen die Untersuchung der Merkaptide von Bedeutung ist, geht aus Blomstrand's Publikation selbst hervor, wo sich am Schlusse der Passus findet: Die Reaktion der Platomerkaptide mit Halogenalkylen verdiente geprüft zu werden; wenn nämlich beiderseits Äthyl und als Halogen Jod angewandt wird, so mufs ein Jodid $Pt(SAe_2J)_2$ entstehen, das mit dem aus Äthylsulfid und Platinjodür hergestellten identisch sein und damit dessen Formel $Pt\begin{smallmatrix}SAe_2J\\SAe_2J\end{smallmatrix}$ anstatt $Pt\begin{smallmatrix}SA_2.SAe_2J\\J\end{smallmatrix}$ beweisen würde.

Da seit nunmehr 9 Jahren hierüber nichts mitgeteilt wurde, so haben wir gelegentlich diese Reaktion ausgeführt und Blomstrand's Voraussicht bestätigt gefunden.

Wir werden hier in aller Kürze nur die experimentellen Ergebnisse unserer Arbeit mitteilen und versparen alle theoretischen Folgerungen auf eine ausführliche Publikation an anderer Stelle.

[1] *Journ. pr. Chem.* 27, 191 und 38, 345. Vergl. auch P. Klason, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 1498 ff.

Die Merkaptide der Metalle Platin, Iridium, Palladium entstehen unter lebhafter Wärmeentwickelung, wenn man zu Platinchlorür oder auch Platinchloridchlorwasserstoff, zu Iridiumsesquichlorid und zu Palladiumchlorür das entsprechende Merkaptan ohne Verdünnungsmittel fügt. Chlorwasserstoff entweicht dabei fast so rasch, als wenn man konz. Schwefelsäure mit Chlornatrium zusammenbringt. In Spritlösung erzeugen Platinchloridchlorwasserstoff und Äthylmerkaptan zuerst Platinmerkaptid $Pt(SC_2H_5)_4$ als orangefarbenen Niederschlag, der im Vakuum bei 100° sehr rasch in hellgelbes Platomerkaptid übergeht.

Schliefst man dieses mit Jodäthyl in eine Druckflasche ein und erhitzt etwa zwei Tage lang auf 70—80°, so ist die Substanz vollständig verändert. Neben einer geringen Menge eines dunklen Harzes findet sich in guter Ausbeute ein Körper, der in Wasser unlöslich, in Alkohol, Sprit, Äther, Ligroïn schwerlöslich, von Chloroform oder Benzol reichlich aufgenommen wird und daraus in grofsen roten Krystallen vom Smp. 137° sich ausscheidet. Die Analyse ergab:

Berechnet für $Pt(C_4H_{10}S)_2J_2$:	Gefunden:
Pt 31.00 %	30.92 %
C 15.25 „	14.95 „
H 3.18 „	3.2 „

Unser Präparat ist zweifellos identisch mit BLOMSTRAND's Platosäthylsulfinjodid und es fällt unter Berücksichtigung unserer Darstellungsweise aus Merkaptid und Jodäthyl von den zwei Formeln der Platosalkylsulfine die von BLOMSTRAND als α bezeichnete $Pt{SA_2.SA_2X \atop X}$ fort. Ob die β-Formel $Pt{SA_2.X \atop SA_2.X}$ berechtigt ist, wird in einer späteren Abhandlung entschieden werden.

Jodmethyl reagiert mit Platomerkaptid etwas schneller als Jodäthyl. Nach 12stündigem Erhitzen im Druckrohr auf 70—80° erhält man eine dunkelorangerote Lösung des Anlagerungsproduktes im überschüssigen Methyljodid. Aus Benzol wurden Krystalle vom Smp. 98° erhalten.

Analyse:

Berechnet für $Pt(SC_2H_5CH_3)_2J_2$:	Gefunden:
Pt 32.44 %	32.35 %
C 11.97 „	11.4 „
H 2.66 „	2.5 „

Dem Aussehen, den Löslichkeitsverhältnissen und der Analyse zufolge ist diese Substanz ein Analogon des vorhin erwähnten Platos-

äthylsulfinjodides mit der Abänderung, daſs an Stelle von Äthylsulfid das Methyläthylsulfid darinnen vorkommt. Interessant ist, daſs die alkoholische Lösung des Körpers mit Silbernitrat alles Jod als Jodsilber schon bei gewöhnlicher Temperatur und in wenigen Augenblicken fallen läſst.

Palladiumchlorür liefert mit Äthylmerkaptan unter Chlorwasserstoffabstaltung ein hellgelbes Merkaptid.

Analyse:

Berechnet für $Pd(SC_2H_5)_2$:	Gefunden:
Pd 46.5 %	46.45 %
S 28.07 „	28.10 „

Iridiumsesquichlorid wird vom Merkaptan ebenfalls sehr lebhaft zersetzt, wobei ein orangerotes Merkaptid entsteht.

Analyse:

Berechnet für $J(JC_2H_5)_2$:	Gefunden:
C 15.3 %	15.7 %
H 3.2 „	3.15 „

Durch Materialmangel waren wir leider verhindert, diese beiden Merkaptide weiter zu bearbeiten.

Da sich Alkylsulfide mit Quecksilberchlorid vereinigen können, so schien uns die Einwirkung von Alkylhaloiden auf Quecksilbermerkaptid der Untersuchung wert zu sein.

Jodäthyl verwandelt das Quecksilbermerkaptid nach 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur in ein gelbes Pulver. Zur vollkommenen Umsetzung erwärmten wir dann auf 40—50°. Nach dem Verdampfen des überschüssigen Jodäthyls wurde mehrmals mit warmem absoluten Alkohol extrahiert, um eventuell noch unangegriffenes Quecksilbermerkaptid zu lösen. Der Rückstand ist in Methylalkohol und in Aceton merklich löslich,[1] während er von den sonst gebräuchlichen organischen Solventien kaum angegriffen wird.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhielten wir gelbe Nadeln von schönem Glanz mit dem Smp. 107°.

Analyse:

Berechnet für $HgJ_2.JS(C_2H_5)_3$:	Gefunden:
Hg 28.57 %	28.7 %
C 10.28 „	10.1 „
H 2.14 „	2.6 „
J 54.4 „	54.0 „

[1] Als schwerer löslich erhielten wir in geringer Menge eine bei 148° schmelzende, gelbstichig weiſse Substanz von der Analysenformel $HgJ_4(C_2H_5)_4S_2$.

Durch Zersetzen der Substanz mit Schwefelwasserstoff unter heifsem Weingeist konnte das Quecksilber als roter Zinnober abgeschieden werden. Aus dem Filtrat erhielten wir Triäthylsulfinjodid und hieraus mit Silberoxyd die charakteristische Sulfinbase. Dadurch ist der Beweis geliefert, dafs eine Doppelverbindung im Sinne obiger Formel vorliegt. Auch hat PATEIN[1] eine Substanz mit den gleichen Eigenschaften, wie sie unser Präparat besitzt, aus Äthylsulfinjodid und Quecksilberjodid direkt erhalten.

Die analoge Methylverbindung stellten wir dar durch Erhitzen von Quecksilbersulfid mit Jodmethyl unter Druck während 24 Stunden auf 70°. Der gröfste Teil des Sulfides war verschwunden. Durch Ausziehen mit heifsem Alkohol isolierten wir grofse, gelbe, durchscheinende Blätter vom Smp. 160°. Bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° findet keine Gewichtsabnahme statt. Verdünnte Salpetersäure macht Jod frei und scheidet nach längerem Kochen Quecksilberjodid aus.

Analyse:

	Berechnet für $HgJ_2.JS(CH_3)_3$:	Gefunden:
Hg	30.4 %	29.3 %
J	57.9 „	59.0 „
C	5.4 „	4.3 „
H	1.37 „	1.5 „

LOIR[2] erhielt durch Erhitzen von Quecksilbersulfid mit Jodmethyl in Methylalkohol eine Substanz vom Smp. 87°, für die er die Formel $HgJ_2.S(CH_3)_2$ mitteilt. Der von uns gefundene Smp. 160° und unsere Analyse beweisen die Verschiedenheit der beiden Präparate, woraus der erhebliche Einflufs des Verdünnungsmittels (Alkohol) bei den LOIR'schen Versuchen hervorgeht.

Wir haben im Vorhergehenden gezeigt, dafs Platomerkaptid mit Jodmethyl und mit Jodäthyl sich vereinigt zu Körpern, die nach BLOMSTRAND aus Platosalzen mit den entsprechenden Alkylsulfiden entstehen und die man in Parallele mit den Platinammoniakderivaten als Doppelverbindungen auffafst. Quecksilbermerkaptid und Quecksilbersulfid liefern mit verdünnter Jodalkyl Doppelsalze von Trialkylsulfinjodiden mit Quecksilberjodid.

---

[1] *Bull. Soc. Chim.* (1889) 2, 161.
[2] *Lieb. Ann.* **107**, 234.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Januar 1897.

Über die Reaktion zwischen Herapathit und kohlensaurem Baryt in verdünntem Alkohol.

Von

A. CHRISTENSEN.

Im Jahre 1893 hat CAREY LEA[1] eine interessante Arbeit, „Über die Natur gewisser Lösungen und über eine neue Methode zur Untersuchung derselben", veröffentlicht. Der Verfasser hat viele der in wässeriger Lösung sauer reagierenden Sulfate durchgeprüft, und durch ein neues Reagens konstatiert, inwiefern diese Lösungen eine Mischung von basischem Salze mit freier Schwefelsäure, oder im Gegensatze hierzu das Salz in unzerspaltenem Zustande enthielt. Das Reagens, dessen er sich hierzu bediente, stellte er aus Herapathit, in 70 $^0/_0$igem Weingeist zerteilt, durch Behandlung mit Baryumkarbonat dar. Während Herapathit an und für sich auch in verdünntem Weingeist sehr schwer löslich ist, geht es durch Zusatz von Baryumkarbonat leicht in Lösung, indem eine schwache Kohlensäureentwickelung ersichtlich wird. Auch kann die Lösung eine stark braune Farbe annehmen, während eine gesättigte Herapathitlösung nur schwach gelbbraun ist. Wird die Lösung sich selbst zu freiwilligem Verdampfen überlassen, so hinterläfst sie einen firnifsartigen Überzug, worin keine Andeutung von Krystallisation wahrzunehmen ist. Fügt man aber nur eine Spur freier Schwefelsäure hinzu, so wird beim Eindampfen ein charakteristisches blauschwarzes Häutchen erzeugt, sowie einige Herapathitkrystalle, die durch die Lupe oder durch das Mikroskop leicht zu erkennen sind. Läfst man nun das Reagens, worin ein wenig einer Lösung des in oben erwähnter Weise dissoziierten Sulfates gegeben ist, verdunsten, so wird sich ebenfalls Herapathit ausscheiden, während eine Lösung, worin die ganze vorhandene Schwefelsäuremenge gebunden ist, den gleichartigen, firnisartigen Uberzug geben wird. Den Versuchen zufolge, die ich mit dem Reagens vorgenommen habe, kann ich die Beobachtungen CAREY LEA's nur bestätigen.

---

[1] *Diese Zeitschr.* 4, 440.

Was die Reaktion betrifft, die zwischen Herapathit und Baryumkarbonat stattfindet und diejenige, wobei Herapathit wieder erzeugt wird, so ist dies durch CAREY LEA nicht klar gestellt worden, er erwähnt vielmehr nur, daſs sich eine Art Base bildet, indem das Baryumkarbonat Kohlensäure abgiebt. Er nimmt dann wieder an, daſs das Herapathitmolekül in der Lösung nicht zerlegt ist, denn „da diese mit Sulfaten, auch mit Alkaloïdsulfaten (selbst Chininsulfat) keinen Niederschlag giebt, kann sie kein freies Jod enthalten“. Fügt man aber freie Schwefelsäure hinzu, so erhält man das der Base entsprechende Sulfat, das Herapathit. Da die Lösung also das Molekül in unzerspaltenem Zustande enthält, wird, meint der Verfasser, die von JÖRGENSEN für Herapathit gegebene Formel $2(Chinin)_2H_2SO_4.H_2SO_4.2HJ.J_4$ zu bezweifeln sein.

In dem folgenden werde ich zeigen, daſs dies nicht richtig ist, indem sich der chemische Prozeſs gerade durch die von JÖRGENSEN aufgestellte Formel erläutern läſst. Es ist in der That in der Lösung keine Base gebildet worden. Die Lösung ist neutral und enthält einfach ein Chininperjodid. Wie aus oben erwähnter Formel, über welche zufolge der entscheidenden Beweise JÖRGENSEN's überhaupt kein Zweifel sein kann, hervorgeht, ist Herapathit eine saure Verbindung, ein Acidperjodid. Dieses hat JÖRGENSEN unter anderem dadurch gezeigt, daſs er das färbende freiere Jod, welches zwei Drittel der ganzen Jodmenge beträgt, durch Quecksilber oder durch successives Hinzufügen von Natriumthiosulfat entfernte, während der Herapathit in verdünntem Weingeist aufgeschlemmt war. Die Lösung reagierte dann stark sauer entsprechend der Gleichung:

$$2(Chinin)_2H_2SO_4.H_2SO_4.2HJ.J_4 + 4Na_2S_2O_3 =$$
$$2(Chinin)H_2SO_4 + H_2SO_4 + 2HJ + 4NaJ + 2Na_2S_4O_6.$$

Im Jahre 1890 habe ich gezeigt,[1] daſs die mit Natriumthiosulfat entfärbte Herapathitlösung bei Kaliumjodat und Jodkalium ebensoviel Jod ausscheidet, wie sie ursprünglich in freierem Zustande (als färbendes Jod) enthielt. Dieses stimmt auch mit der Formel von JÖRGENSEN, indem ein Schwefelsäuremolekül und zwei Jodwasserstoffmoleküle mit den erwähnten Jodsalzen gerade vier Jodatome in Freiheit setzen müssen. Daſs man nach dem Behandeln des Herapathits mit Baryumkarbonat eine neutrale Lösung erhält, ergiebt sich daraus, daſs nach der Entfärbung mit Natriumthiosulfat keine Jodabscheidung durch Jodkalium und Kaliumjodat stattfindet,

[1] *Chemiker-Zeitung* (1890) **14**, No. 80.

dafs diese aber eintritt, sobald nur ein Tropfen $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure zugegeben wird. Ich habe weiter in der eben erwähnten Abhandlung gezeigt, dafs man die freien Alkaloïde genau bestimmen kann, wenn man sie in verdünntem Weingeist löst, einen abgemessenen Säureüberschufs zusetzt und den Überschufs durch Jodkalium und Kaliumjodat titriert. Da sich nun hierbei ein Tropfen $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure als Überschufs zeigt, so ist die Flüssigkeit neutral. Bei dem Zusatz von kohlensaurem Baryt sind also vier Säureäquivalente des Herapathitmoleküls neutralisiert worden, aber es mufs hierdurch Kohlensäure in Freiheit gesetzt werden. Zu gleicher Zeit hat sich das eine Chininsulfatmolekül mit Baryumjodid in der Weise umgesetzt, dafs die Lösung nun $(\text{Chinin})_2H_2SO_4 + 2(\text{Cinin}.HJ.J_2)$ enthält.

Es bleibt noch übrig zu erklären, wie das letzte Schwefelsäuremolekül entfernt werden kann, ohne dafs sich in der Lösung freies Chinin bildet. Hierzu mufs ich zunächst hervorheben, dafs dieses nur sehr langsam von statten geht. Selbst nach öfters wiederholtem Schütteln mit überschüssigem Baryumkarbonat und Stehenlassen bis zum nächsten Tage war nur die Hälfte dieses Säurerestes ausgefällt. Ausreichendere Schüttelung mit mehr Baryumkarbonat war erforderlich, um ihn völlig niederzuschlagen. Hierbei stellte sich aber heraus, dafs, während dies Schwefelsäuremolekül sich ausschied, der Gehalt des färbenden Jods in der Lösung abnahm, trotzdem der Barytniederschlag keine Spur von Jod enthielt, weder als Jodid, noch als Jodat. Dieses läfst sich nun nur in der Art erklären, dafs Jod durch den Weingeist allmählich zu Jodwasserstoff reduziert worden ist, welcher alsdann die Schwefelsäure ersetzt hat, nachdem diese durch Baryt gebunden worden ist.

Eine derartige Umwandlung kann auch nicht überraschend sein, denn bevor S. M. Jörgensen[1] 1875 die einfachste Methode zur Herapathitdarstellung, bei welcher es in der quantitativ berechneten Menge erhalten wird,[2] angab, nämlich beim Vermischen der Bestandteile in weingeistiger Lösung, wurde das Herapathit durch Kochen von schwefelsaurem Chinin mit Essigsäure und einer weingeistigen Jodlösung erhalten. Wenn die Verbindung hierdurch gebildet werden kann, so mufs der Weingeist Jod zu Jodwasserstoff reduziert haben. S. M. Jörgensen hat, eben um dieses Verhältnis

[1] *Journ. pr. Chem.* [2] **14,** 230.

[2] Wenn die Löslichkeit berücksichtigt wird.

zu klären, versucht, wie sich eine weingeistige Jodlösung beim Kochen verhielt. Sie wurde dabei sauer und recht bedeutende Mengen von Jodwasserstoff traten auf; er sagt: „wenn dieses geschehen kann, dann wird diese Säure sich wahrscheinlich noch viel leichter bilden, wenn sie, wie bei der Darstellung dieser Perjodide, sofort gebunden wird“. Aber auch in dem vorliegenden Falle werden die Verhältnisse für eine Umwandlung des Jods in Jodwasserstoff günstig sein. Es wird zwar nicht erwärmt, aber es wird längere Zeit in Gegenwart von einem Alkaloïd, das nicht allein den Jodwasserstoff, sondern auch das Oxydationsprodukt des Weingeistes, die Essigsäure verbindet.

Bei näherer Untersuchung der Verhältnisse zeigte es sich, dafs für je vier Äquivalente des färbenden Jods, die in Jodwasserstoff umgewandelt wurden, fünf Äquivalente der Schwefelsäure ersetzt worden waren, oder fünf Chininäquivalente gesättigt, indem die Flüssigkeit fortwährend neutral verblieb. Dieses erklärt sich dadurch, dafs der Weingeist zu Essigsäure oxydiert wird und vier Jodatome ein Molekül dieser einbasischen Säure erzeugen, das dann ein Fünftel des Chinins binden wird. Man wird also haben:

$$4J_2 + 2CH_3CH_2OH + 5Chinin_2.H_2SO_4 + 5BaCO_3 =$$
$$5BaSO_4 + 8Chinin.HJ + 2Chinin.CH_3COOH + 5CO_2 + 3H_2O.$$

Ich führe hier als Beispiel folgende meiner Bestimmungen an: In einer abgewogenen Herapathitprobe sollte der Berechnung nach soviel färbendes Jod sein, wie 16.65 ccm $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$-Lösung entspricht. Nach der Behandlung mit Baryumkarbonat wurden aber nur 13.55 ccm gebraucht. Die Differenz, 3.1 ccm, ist also zu Jodwasserstoff reduziert. Von Schwefelsäure war aber noch eine 4.3 ccm $^1/_{10}$-norm. entsprechende Menge vorhanden. Wird zu der Summe dieser Zahlen ein Viertel des ersteren hinzuaddiert, so hat man: $4.3 + 3.1 + 0.8 = 8.2$, welches sehr gut damit stimmt, dafs die Summe $16.65 : 2$ sein sollte. Auch in den Fällen, wo die Schwefelsäure völlig entfernt war, habe ich hiermit übereinstimmende Resultate erhalten. Nur bei einer Bestimmung war die mit Baryumkarbonat behandelte Lösung in der That etwas alkalisch geworden, aber nicht mehr, dafs sie durch wenige Tropfen $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure wieder sauer würde.

Die Schwefelsäurebestimmungen habe ich nicht wie Carey Lea ausgeführt (Übersättigung mit Ammoniakwasser, Verdampfen des Weingeistes u. s. w.), sondern ich habe die Jodlösung mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung entfärbt, den Weingeist verdunstet,

und die Schwefelsäure mit Chlorbaryum in geringem Überschusse gefällt.

Was CAREY LEA damit meint,[1] dafs die Auflösung nicht freies Jod enthalten kann, da sie mit Chininsulfat keinen Niederschlag giebt, ist mir nicht klar. Perjodidniederschlag kann in der weingeistigen Lösung, die aufserdem weitaus genügende Mengen von Chininsalz enthält, nicht entstehen, und Herapathit kann ebensowenig gebildet werden, da die Flüssigkeit nicht sauer ist. Aber sobald nur eine Spur freier Schwefelsäure zugegeben wird, entsteht jene Verbindung, indem folgende Reaktion vor sich geht:

$$4Chinin.HJ + 4J + 3H_2SO_4 = 2(Chinin)_2H_2SO_4.H_2SO_4.2HJ.J_4 + 2HJ.$$

Ich möchte noch erwähnen, dafs ich in den meisten Fällen, wo es nicht aus irgend einem Grunde ausgeschlossen war (z. B. bei Kupfersulfat oder Eisenalaun), dasselbe Resultat wie CAREY LEA mit der Herapathitlösung durch ein anderes Reagens erreichen konnte. Wenn ich nämlich der Sulfatlösung einige Tropfen einer verdünnten Auflösung von Jodkalium und Kaliumjodat hinzufügte, kam, wenn das Sulfat in ungespaltenem Zustande vorhanden war, keine Färbung, in entgegengesetztem Falle wurde Jod ausgeschieden nach der Gleichung:

$$5KJ + KJO_3 + 3H_2SO_4 = 3K_2SO_4 + 6J + 3H_2O.$$

Lösungen der Alaunarten (Chromalaun ausgenommen), sowie die sauren schwefelsauren Alkalien wurden stark braun gefärbt. Die Sulfate der Alkaloïde, Zinksulfat, Manganosulfat u. s. w. wurden hingegen nicht gefärbt.

[1] *Diese Zeitschr.* 4, 442.

Kopenhagen, Pharmazeutische Lehranstalt.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Februar 1897.

Über das Triäthylsulfinmetaaluminat.[1]

Von

UGO ALVISI.

Das metallische Aluminium löst sich in verdünnten und kalten wässrigen Lösungen von Triäthylsulfinhydrat, unter Bildung von einem Aluminat und Entwickelung von Wasserstoff, welcher dann eine sekundäre Wirkung auf die Sulfinbindung ausübt. Es erschien mir von gewissem Interesse, diese Reaktion genau zu verfolgen, weil sie von neuem die Analogien zwischen dem Verhalten der Sulfinhydrate und des Kaliumhydrats hervortreten läfst und ferner, um zu bestimmen, was für ein Aluminat gebildet wird.

Das Triäthylsulfinhydrat habe ich nach OEFELE[2] durch Behandeln des Jodids mit feuchtem Silberoxyd erhalten, indem ich aber zuerst, den Angaben von NASINI und COSTA[3] folgend, das Jodid durch wiederholte Krystallisationen aus absolutem Alkohol reinigte. Um den Gehalt der wässrigen Triäthylsulfinhydratlösungen zu bestimmen, wandte ich je nach der Konzentration Normal- oder $^1/_{10}$-Normalsäure und als Indikator das Methylorange an.

Die angewandten Aluminiumspäne, welche ich für die ersten Versuche gebraucht habe, waren, im Vergleich zu den gewöhnlich im Handel vorkommenden Sorten, ziemlich rein; sie enthielten kleine Mengen von Eisen, Silicium und Spuren von Natrium, mit dessen Untersuchung ich mich speziell beschäftigt habe. Bei Anwendung von ca. 8 g Aluminiuim erhielt ich nach 24 Stunden nur wenige isolierte Kryställchen von Natriumpyroantimoniat und bei Anwendung derselben Substanzmenge bekam ich durch das STRENG'sche Reagens nach wenigen Stunden einige Tetraëder von Natriumuranacetat. Ich konnte nicht feststellen, ob diese kleinen Natriummengen mit dem Aluminium legiert oder als Schlacke mit ihm fein ver-

[1] Ins Deutsche übertragen von A. MIOLATI.

[2] *Lieb. Ann.* **132**, 82.

[3] Ricerche eseguite nell' Istituto chimico della R. Università di Roma nel 1890—91. p. 308.

mischt waren. Auf jeden Fall glaube ich jedoch, dafs die erwähnten Verunreinigungen keinen bemerkenswerten Einflufs auf den allgemeinen Gang der Reaktion ausgeübt haben, abgesehen vielleicht von einer leichteren Angreifbarkeit des Metalls durch die alkalischen Laugen. Um aber eine gröfsere Genauigkeit in den Aluminiumbestimmungen zu erzielen, habe ich später ein reineres Aluminium angewandt.

Es folgen nun die Ergebnisse der verschiedenen ausgeführten Versuche.

In einem Destillierkolben von einem Liter Inhalt, welcher mit Kühler, Vorlage, Waschflaschen und endlich mit einem Entwickelungsrohr verbunden war, wurden in der Wärme 36 g Triäthylsulfinhydrat (in 400 g Wasser gelöst) mit 9 g Aluminium reagieren gelassen. (Berechnet 2.38 g Al für die Orthoverbindung, d. h. 1 Atom Metall auf 3 Mol. Base und 7.14 g Al für die Metaverbindung, d. h. 1 Atom Metall für 1 Mol. Base.) Die Reaktion fing unter Schaumbildung und Gasentwickelung an, während gleichzeitig mit dem Wasserdampf ein nach Äthylsulfid riechendes Öl überging. Das Aluminium löste sich im Anfang klar auf, aber nach weiterer Erhitzung wurde die Lösung trüb und es schied sich eine pulverförmige Substanz ab. Die Reaktion wurde unterbrochen, als das überschüssige Aluminium nicht mehr angegriffen zu werden schien. In diesem Augenblick betrug das Volum der Lösung noch etwa 300 ccm, sie war also noch genügend verdünnt, da ich stets Sorge trug, nur so viel zu erhitzen, als nötig war, damit die Auflösung des Metalls nicht stürmisch vor sich ging und das flüchtige Öl abdestillieren konnte. Das entwickelte Gas war eine Mischung (hauptsächlich) von Wasserstoff und einem gesättigten Kohlenwasserstoff. Es wurde von Brom nicht absorbiert und zeigte nach der Verbrennung im Eudiometer eine bedeutende Volumverminderung, obschon sich Kohlensäure gebildet hatte.

Das mit dem Wasserdampf übergegangene Öl war Äthylsulfid. Es sott bei 92—93°, und seine weifse krystallinische Verbindung mit Quecksilberchlorid schmolz bei 81—83° (unkorr.), während diejenige mit Platinchlorid, welche in gelben Nadeln krystallisiert und durch Schütteln einer Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure mit Athylsulfid erhalten worden war, zum Teil bei 104—109°, zum Teil bei 170° schmolz. Aus Alkohol umkrystallisiert fing letztere bei 175—178° an sich zu schwärzen, um dann bei 185° (unkorr.) unter

Zersetzung zu schmelzen. Die von BLOMSTRAND[1] dargestellte Verbindung zersetzt sich nämlich bei 175° und die von LOIR[2] bereitete dagegen bei 108°.

0.2450 g dieses Salzes gaben nach dem Glühen 0.0924 g Platin, folglich in 100 Tln.

	Gefunden:	Berechnet für $[(C_2H_5)_2S]_2PtCl_4$:
Pt	37.71	37.59 %.

Was nach beendeter Reaktion in dem Destillierkolben zurückgeblieben war, bestand aus wenig unangegriffenem Aluminium, einer weifsen pulverförmigen Abscheidung und der noch immer stark alkalisch reagierenden wässerigen Lösung.

Die weifse Abscheidung von Aluminiumhydrat, 1.0077 g, gaben 0.6610 g Al_2O_3 als Rückstand, und in 100 Tln.

	Gefunden:	Berechnet für $Al(OH)_3$:
Al	34.72	34.61 %.

Die wässerige Lösung enthält nichts weiter als Thonerde und die Sulfinbase. Der Luft überlassen, trübte sie sich durch die Kohlensäure unter Abscheidung von Thonerdehydrat. Das Triäthylsulfinhydrat wurde nach der Abscheidung des Aluminiumhydrats durch einen Kohlensäurestrom, durch Behandeln mit einer konz. Auflösung von Platinchlorwasserstoffsäure nachgewiesen. Es bildete sich somit das in schönen orangefarbenen Nadeln krystallisierte Chloroplatinat, welches, aus Wasser umkrystallisiert, bei 213—214° (unkorr.) unter Zersetzung schmolz und bei der Analyse folgende Resultate gab:

I. 0.5529 g Substanz gaben nach dem Glühen 0.1658 g Platin.
II. 0.6195 g Substanz gaben 0.1857 g Platin.

	Gefunden:		Berechnet für $[(C_2H_5)_3S]_2PtCl_6$
Pt	29.98	29.97	29.98 %.

Ich versuchte, durch Überlassen der oben genannten Lösung im Vakuum über Chlorcalcium das Aluminat krystallinisch zu erhalten. In allen Fällen erhielt ich eine sirupöse Substanz, welche sich unter Knistern und unter Thonerdeabscheidung, Gasentwickelung und Äthylsulfidbildung zersetzte. Auch die Versuche, das Aluminat durch Alkohol abzuscheiden, gaben kein besseres Resultat. Es blieb nichts anderes übrig, als das Verhältnis zu bestimmen, in welchem Aluminium und Sulfinbase in der Lösung enthalten waren.

---

[1] *Journ. pr. Chem.* [2] **38**, 357.
[2] *Ann. Chim. et Phys.* [3] **39**, 441.

Zu diesem Zwecke wurde die Thonerde durch Eindampfen und Glühen einer abgemessenen Quantität Lösung bestimmt, die Sulfinbase dagegen durch Behandeln eines aliquoten Teils derselben Lösung durch Kohlensäure und Titrieren der von der Thonerde abfiltrierten Flüssigkeit durch $^1/_{10}$-norm. Säure. Diese Methode ist nicht streng genau, weil etwas Aluminium in Lösung bleibt, aber es handelt sich um eine so kleine Quantität, die keinen merklichen Einfluſs auf die Feststellung des Verhältnisses des Aluminiums zu der Base ausüben kann.

Vergleichende Bestimmungen haben folgendes ergeben:

1. Zurückgebliebene Thonerde nach Verdampfen eines gegebenen Volums der Lösung und Glühen des Rückstandes: 0.1062 g und 0.1059 g.

2. Erhaltene Thonerde nach dem Glühen des durch Kohlensäure hervorgerufenen Niederschlages in einem gleichen Volum derselben Lösung: 0.0980 und 0.0982 g.

Die Bestimmungen des Aluminiums und der Sulfinbase haben ergeben, daſs das erstere mit der Base in dem Verhältnis der „Meta-Aluminate“ verbunden war.

25 ccm der Lösung gaben nach Verdampfen und Glühen 0.1026 g Al_2O_3.
25 ccm derselben Lösung verbrauchten nach Entfernung der Thonerde 21 ccm $^1/_{10}$-norm. Salzsäure, d. h. 1 Tl. Aluminium war mit 2.25 Tln. Base verbunden. Für das Verhältnis „Meta“ berechnet man 1 Tl. Aluminium für 5.03 Tle. Base.

Um die Versuche zu vervollständigen, war es noch nötig, die einzelnen Quantitäten der bei der Reaktion sich bildenden Substanzen zu bestimmen, dann durch weitere quantitative Bestimmungen die Bildung des Meta-Aluminats zu bestätigen und zuletzt die Grenze der Reaktion festzustellen, welche in zwei bestimmten Phasen vor sich geht: 1. bis das Aluminium aufhört sich zu lösen, 2. wenn das Aluminat in der sehr konz. gewordenen Lösung durch die Hitze anfängt sich zu zersetzen.

Ich lieſs deshalb zuerst 1 Atom Aluminium auf 3 Moleküle Sulfinhydrat reagieren (Orthoverhältnis) und zwar wurden 200 ccm einer 2.04 $^0/_0$igen Lösung der Base in einem Destillierkolben mit 0.296 g Aluminium (berechnet 0.270 g) erhitzt. Die Lösung erfolgt ohne Trübung, das entwickelte Gas und das Äthylsulfin wurden wiederholt durch Sublimatlösungen gewaschen, welche das letztere als $(C_2H_5)_2S.HgCl_2$ zurückhalten, so daſs man es bequem abwägen kann. Nach beendeter Reaktion wurde die Lösung durch Wasser

wieder auf das ursprüngliche Volum gebracht und in einem aliquoten Teil derselben das Aluminium, in einem anderen die Base bestimmt.

25 ccm gaben nach Verdampfen und Glühen 0.0703 g Al_2O_3; eine gleiche Quantität Lösung verbrauchte nach Entfernung der Thonerde 32.3 ccm $^1/_{10}$-norm. Salzsäure.

	Gefunden:	Angewandt:
Al	0.2974	0.296 g
Base	3.50	4.08 g.

Es wurden folglich bei der Reaktion 0.58 g Triäthylsulfinhydrat verbraucht. Wenn man an nimmt, dafs die Zersetzung durch den nascierenden Wasserstoff nach der Gleichung

$$(C_2H_5)_3S.OH + H_2 = H_2O + C_2H_6 + (C_2H_5)_2S$$

erfolgen würde, so sollte man für die 0.58 g zersetzte Base, 1·54 g $(C_2H_5)_2S.HgCl_2$ und 0.12 g Äthan erhalten. In der That erhielt ich 1.46 g Quecksilbersalz und 0.135 g Äthan, wie die eudiometrische Analyse des entwickelten Gases (200 ccm bei 0° und 760 mm) ergeben hat.

Angewandtes Gas	4 ccm
Zugefügten Sauerstoff	5.20 „
Zusammen	9.20 ccm
Nach der Verbrennung	3.20 ccm
Nach der Absorption mit NaOH	2.84 „

Folglich hätte $^1/_3$ des entwickelten Wasserstoffs auf das Sulfinhydrat zersetzend eingewirkt. Zu den noch zurückbleibenden 150 ccm der Lösung, welche 0.2230 g Aluminium und 2.625 g Base enthielten, wurde ein Überschufs Aluminium hinzugefügt und dann erhitzt, bis das Aluminium nicht mehr in Lösung ging. Diesen Augenblick kann man sehr gut bestimmen, da, falls die Lösung nicht zu konz. geworden ist, keine Gasblasen mehr entweichen. In diesem Augenblick bildet sich in der Lösung eine weifse Abscheidung von Aluminiumhydrat. Das während dieser Reaktion sich entwickelte Gas betrug etwa 100 ccm, und gab bei der eudiometrischen Analyse folgende Resultate:

Angewandtes Gas	5.2 ccm
Zugefügten Sauerstoff	7.4 „
Zusammen	12.6 ccm
Nach der Verbrennung	4.8 ccm
Nach der Absorption durch Natron . . .	3.96 „

Beim Einengen der Lösung kommt man zu einem Punkt, bei welchem sie stark zu schäumen anfängt und Äthylsulfid neben einem

Gase entweicht. Letzteres bestand ausschliefslich aus Äthylen, weil es durch Brom vollständig absorbiert wurde und Äthylenbromid gab, und nach Verbrennung im Eudiometer 2 Volumina Kohlensäure lieferte.

Ich habe endlich eine Reihe Versuche angestellt, um die Bildung des Meta-Aluminats sicher zu stellen. Zu diesem Zwecke liefs ich in einem mit Entwickelungsrohr versehenen Kolben die Lösung der Sulfinbase und eine Quantität Aluminium, welche wenig gröfser war als die für das Verhältnis „Meta“ berechnete, reagieren, indem ich, bis die Gasentwickelung aufhörte, erhitzte. In der von dem überschüssigen Aluminium und von der abgeschiedenen Thonerde befreiten Lösung wurde alsdann das Aluminium und die Base bestimmt. Die erhaltenen Resultate sind:

	Gefunden:	Berechnet für das Metaverhältnis:
Base	4.50	4.527 g
Al	0.90	0.90 g
Base	9.41	9.95 g
Al	1.98	1.98 g
Base	4.08	4.57 g
Al	0.91	0.91 g
Base	1.37	1.20 g
Al	0.24	0.24 g
Base	3.93	3.62 g
Al	0.72	0.72 g
Base	12.81	12.07 g
Al	2.4	2.4 g.

Die drei letzten Versuche wurden mit sehr reinem Aluminium ausgeführt.

Aus dem Mitgeteilten kann man folgern:

Die Einwirkung der Lösung von Triäthylsulfinhydrat auf Aluminium hört auf, wenn für ein Molekül Sulfinbase ein Atom Metall in Lösung gegangen ist; es bildet sich also das Triäthylmeta-Aluminat.

Wie beim Lösen des Aluminiums in Natriumhydrat, so entwickelt sich auch bei dieser Reaktion Wasserstoff, welcher zum Teil auf die Sulfinverbindung einwirkt und zwar sowohl auf die der noch vorhandenen freien Base, wie auch auf die des schon gebildeten Meta-Aluminats, wahrscheinlich nach den Gleichungen:

$$(C_2H_5)_3SOH + H_2 = (C_2H_5)_2S + C_2H_6 + H_2O$$
$$(C_2H_5)_3SAlO_2 + H_2 + H_2O = (C_2H_5)_2S + C_2H_6 + Al(OH)_3.$$

Mit letzterer würde die Abscheidung des Aluminiumhydrats, während die Auflösung des Metalls noch erfolgt, in Einklang stehen.

Wenn die Lösung des Aluminats sehr konz. ist, so wird sie durch Erhitzen vollständig zersetzt, und zwar nach der Gleichung

$$(C_2H_5)SAlO_2 + H_2O = (C_2H_5)_2S + C_2H_4 + Al(OH)_3.$$

Auch im Vakuum über Chlorcalcium oder Schwefelsäure kann man das Produkt nicht ohne vollständige Zersetzung eintrocknen; es entweicht Äthylsulfid und Äthylen, indem Aluminiumhydroxyd zurückbleibt.

Dem Verhalten der Sulfinbase nascierendem Wasserstoff gegenüber, sowie demjenigen ihres Meta-Aluminats sowohl gegenüber Wasserstoff als auch für sich selbst, entspricht die Zersetzung der Sulfinbase durch die Wärme.

In einem Destillierkolben, welcher sich in einem Metallbad befand und mit Kühler, Vorlage, Waschflaschen und Entwickelungsrohr verbunden war, wurden auf Bimssteinstücke 9 g Triäthylsulfinhydrat, in 100 ccm Wasser gelöst, erhitzt. Nachdem alles Wasser abdestilliert war, fing die Zersetzung der Base an. Es wurde 5,6 g Äthylsulfid (Berechnet 5.9) und ein Gas erhalten, welches durch Brom vollständig absorbiert war und bei der eudiometrischen Analyse sich als Äthylen erwies. In einem zweiten Versuch, bei Anwendung der doppelten Menge Base und Absorption dieses Gases durch Brom, erhielt ich 23.4 g Äthylenbromid (statt 23.8), welches zwischen 128 bis 130° sott.

Die Zersetzung des Sulfinhydrats durch Hitze erfolgt also nach der Gleichung:

$$(C_2H_5)_3SOH + (C_2H_5)_2S + C_2H_4 + H_2O.$$

Diese Zersetzung erklärt, warum aus Äthylsulfid und Äthylalkohol kein Triäthylsulfinhydrat erhalten werden kann, während das entsprechende Chlorid oder Bromid entsteht, wenn man Äthylsulfid mit Chlor- und Bromäthyl oder mit Äthylenbromid reagieren läfst.

Rom, Chemisches Laboratorium der Ingenieurschule, Februar 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Februar 1897.



Referate.

Die Fortschritte der chemischen Geologie

(April 1895 bis Oktober 1896)

von G. Bodlaender in Clausthal.[1]

Lagerstätten. Über die Umstände, welche es bewirken, daſs gewisse Elemente nicht gleichmäſsig auf der Erdoberfläche verteilt, sondern an einzelnen Stellen besonders angereichert sind, ist noch wenig mit Sicherheit bekannt. Für die Erzgänge vertritt F. v. Sandberger die Anschauung, daſs die Metalle in den Nachbargesteinen, resp. deren Mineralien in kleinen Mengen vorhanden, aus denselben durch Wasser ausgelaugt und in den Gesteinsklüften wieder abgeschieden worden sind. Diese als Lateralsekretion bezeichnete Entstehungsweise nimmt Sandberger auch für die Blei- und Fahlerzgänge der Gegend von Weilmünster und Runkel an (*Sitzungber. d. Bayr. Akad. d. Wiss.* [1895], 115). Der Schalstein, in welchem die Gänge aufsitzen, wurde analysiert, und es wurden in 10 g Spuren von Kupfer, Antimon, Arsen und Zink nachgewiesen. Blei fehlt in den Schalsteinen, ist aber in den Schiefern der Gegend verbreitet. Schwefel ist als Natriumsulfat in reichlicher Menge vorhanden, so daſs die zur Gangausfüllung verwendeten Substanzen aus dem Nebengestein stammen können.

Der Lateralsekretionstheorie entgegengesetzt ist die Ascensionstheorie, nach welcher die die Gänge ausfüllenden Metalle aus der Tiefe stammen und in Form von Dämpfen oder wässerigen Lösungen aufgestiegen sind. Während diese Entstehungsweise bisher nur für solche Lagerstätten angenommen wurde, deren Begrenzungsflächen quer zu den Schichtflächen des Nebengesteins stehen (Gänge), glaubt J. H. L. Vogt (*Zeitschr. prakt. Geol.*, 1894), daſs auch die lagerförmigen, zwischen die Schichten parallel eingeschalteten Vorkommen von Schwefelkies und Kupferkies meist ähnliche Entstehung haben. Diese Vorkommen, namentlich viele aus Norwegen und das von Rammelsberg am Harz, stehen im Zusammenhang mit Gesteinen feurigflüssigen Ursprungs. Wahrscheinlich sind gleichzeitig mit den Gesteinseruptionen die Bestandteile der Erze in Form von wasserreichen Dämpfen aufgestiegen und haben sich zwischen die Schiefer, in denen sie auftreten, gepreſst. H. Sjoegren (*Neues Jahrb.* [1895] 2, 275) nimmt für die Entstehung vieler Kieslagerstätten eine Umwandlung von Eruptivgesteinen durch Wasser an. Das Eisen und Kupfer der Lagerstätten stammt nach dieser Anschauung aus dem Eruptivgestein, aus welchem die anderen Bestandteile ausgelaugt wurden. In ähnlicher Weise ist nach H. v. Foullon (*Oesterr. Zeitschr. Berg-Hüttenw.* **43**, 255 und *Verh. d. Wiener Geol. Reichs-*

[1] Die Litteraturangaben beziehen sich vielfach nicht auf die Originalquellen, sondern auf Referate in deutschen Zeitschriften.

anst. **48**, 223) das Entstehen vieler Nickelerzvorkommen, namentlich von Caledonien und von Frankenstein in Schlesien zu erklären. Das als Silikat (Garnierit) vorhandene Nickel ist der Überrest von der Zersetzung eines nickelhaltigen Serpentins, resp. von nickelhaltigem Olivin- und Hornblendegestein, die zunächst in Serpentin verwandelt worden waren. Für die in kleinen Mengen im rheinischen Schiefergebirge weit verbreiteten Nickelerze (Sulfide, Arsenide, Antimonide) ist nach H. Laspeyres (*Zeitschr. Krystallogr.* 25, 592) gleichfalls ein Eruptivgestein, der Diabas, als Quelle anzusehen.

Eruptiven Ursprungs ist nach Fr. D. Adams (*Neues Jahrb.* [1896] **1**, 272) und J. F. Kemp (*Zeitschr. Krystallogr.* **26**, 526) auch das zur Zeit wichtigste Vorkommen von Nickel von Sudbury in Canada. Das Nickel kommt hier als Sulfid in nickelhaltigem Magnetkies vor und ist aus dem Eruptivgestein nicht durch Auslaugen mit Wasser isoliert worden, sondern verdankt seine Entstehung der magmatischen Differentiation. Dieser Prozefs besteht darin, dafs ein homogenes, feuerflüssiges Gemisch vor der Erstarrung oder während derselben in zwei oder mehr Schichten verschiedener chemischer Natur zerfällt, die sich durch die Schwere oder den Krystallisationsprozefs räumlich voneinander trennen. Solche Prozesse fanden nach W. C. Brögger (*Neues Jahrb.* [1895] **2**, 89) bei der Erstarrung der basischen Eruptivgesteine von Gran in Norwegen statt. Nach H. Bäckström (*Neues Jahrb.* [1895] 2, 272) haben sich bei der Bildung eines schwedischen Kugelgranits basische Silikate noch im flüssigen Zustande in Form von Tropfen in einem weniger basischen Silikatgemisch abgeschieden und sind nachträglich erstarrt. Bei der Abscheidung basischer Massen aus eruptiven Magmen kommt es oft auch zu einer Zusammenballung von Erzen. Dies gilt nicht nur für die canadischen Nickelerze, sondern auch nach G. Löfstrand (*Neues Jahrb.* [1895] 2, 273) für viele norwegische Eisenerzlagerstätten.

Eruptiven Ursprungs scheint nach H. Sjoegren (*Zeitschr. Krystallogr.* 25, 428) auch der Schwefel und Gips von Sicilien zu sein. In einem Wassereinschlufs in grofsen sicilischen Gipskrystallen fand der Verfasser Schwefelwasserstoff und daneben 4.023 % feste Stoffe. Dieselben enthielten 3.7 % K_2SO_4, 11.4 % Na_2SO_4, 9.7 % $CaSO_4$, 66.2 % NaCl und 9.0 % $MgCl_2$. Die ist die Zusammensetzung eines an Sulfaten angereicherten Meereswassers. Der Verfasser nimmt an, dafs in einem halb abgeschlossenen Meerbusen Schwefelwasserstoffexhalationen stattfanden. Durch den Sauerstoff der Luft wurde ein Teil des Schwefelwasserstoffes zu Schwefel oxydiert, ein anderer Teil zu Schwefelsäure, aus welcher die Sulfate entstanden. — Schwefelwasserstoff fand sich nach W. Schimpff (*Zeitschr. Krystallogr.* 25, 92) auch in grobkörnigem Sylvin von Stafsfurt; die Krystalle enthielten 3.01 Volumprozent des Gases.

Aus wässeriger Lösung hat sich nach A. Carnot (*Compt. rend.* **121**, **151**) ein in Algier aufgefundenes Lager von phosphorsaurer Thonerde und phosphorsaurem Kali abgeschieden. Phosphate von Algier wurden auch von A. und H. Malbot untersucht (*Compt. rend.* **121**, 442). Aus wässeriger Lösung hat sich nach L. Hoffmann (*Neues Jahrb.* [1895] **1**, 476) der Marmor von Auerbach in der Bergstrafse abgeschieden. Der Serpentin, ein wasserhaltiges Magnesiumsilikat, tritt meist nur als Zersetzungsprodukt anderer Magnesiumsilikate auf. In den östlichen Centralalpen aber ist der Serpentin primären Ursprungs. Nach E. Weinschenk (*Neues Jahrb.* [1895] **1**, 221) scheint ein wasserhaltiger Schmelzflufs von Magnesiumsilikat unter der mächtigen Spannung, die bei der Aufstauung

der Alpen herrschte, zu Serpentin erstarrt zu sein, während unter normalen Bedingungen aus einem solchen Schmelzflufs kein Serpentin entstehen würde. Die eigentümliche Art der Erstarrung unter starkem Druck bezeichnet WEINSCHENK als Piezokrystallisation. In einer späteren Arbeit beschreibt E. WEINSCHENK (*Zeitschr. Krystallogr.* **26**, 337) mehrere Typen von Minerallagerstätten, welche im Serpentin und anderen Gesteinen des Grofs-Venedigerstockes auftreten.

Goldvorkommen. Zu lebhaften Diskussionen haben Untersuchungen des zur Zeit wichtigsten Goldvorkommens von Transvaal geführt. L. de LAUNAY (*Compt. rend.* **122**, 343) erörtert drei Möglichkeiten der Entstehung dieser Erzlagerstätte. Das Gold kommt hier in gediegenem Zustande und als Schwefelkies in dem Bindemittel eines Conglomerates vor. Die grofsen, aus Quarz bestehenden Rollstücke des Conglomerates sind von Gold frei. Der Verfasser hält es für wahrscheinlich, dafs sich die Erze aus gold- und eisenhaltigen Lösungen zu derselben Zeit niederschlugen, als der Absatz des groben Materials erfolgte; er verkennt aber nicht, dafs auch diese Annahme Schwierigkeiten bietet. E. CUMENGE (*Compt. rend.* **122**, 346) hat eine Lösung von Gold in Königswasser alkalisch gemacht, dann mit Wasserglas versetzt und aus der klaren Flüssigkeit durch Kohlensäure gallertartige Kieselsäure und metallisches Gold niedergeschlagen. Er glaubt, dafs sich aus ähnlichen Lösungen das Gold in Transvaal niedergeschlagen haben könne. A. LODIN (*Compt. rend.* **122**, 637) glaubt, dafs die Goldconglomerate von Witwatersrand nur als Absätze eines mächtigen Stromes der Devonzeit aufgefafst werden dürfen, dessen Becken sich gleichzeitig mit der Ausfüllung infolge von Gebirgsfaltung senkte. Eine Anreicherung des gelösten Goldes durch Abscheidung in Körnern oder auf Schwefelkies ist nur in tiefen Strömen, in denen der Sauerstoff nicht einwirkt, möglich; auch kann nur in einem Strom eine Trennung der groben Conglomerate von dem feinen Schlamm stattfinden. Bildung des chemischen Niederschlages von Gold und Schwefelkies und die mechanische Aufbereitung des Absatzes haben mit einander abgewechselt. Für Goldseifen bestreitet F. POSEPNY (*Arch. prakt. Geol.* **2**) die Möglichkeit des Absatzes des Goldes aus Lösungen. Über das Goldvorkommen von Minas Geraes liegt eine Arbeit von P. FERRAND vor (*Neues Jahrb.* [1896] **1**, 270). TH. N. TSCHERNYSCHEFF beschreibt eine Goldlagerstätte vom Ural (*Zeitschr. Krystallogr.* **24**, 505). — Während Platin bisher nur von Seifen bekannt war, findet sich nach J. W. MUSCHKJETOFF und A. INOSTRANZEW (*Zeitschr. Krystallogr.* **24**, 505. 514) im westlichen Ural Platin auf primärer Lagerstätte zusammen mit Chromeisenstein in einem Olivinfels.

Vorkommen einzelner Elemente. Über das Auftreten von Helium in verschiedenen Mineralien liegen zahlreiche Mitteilungen vor. Dafs auch Stickstoff ein Bestandteil von manchen in Urgesteinen vorkommenden Mineralien ist und dafs dieser Stickstoff bei Behandlung mit Wasser als Ammoniak entweicht, hat HUGO ERDMANN (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 1710) gezeigt. Diese Quelle von Stickstoffverbindungen hat vielleicht das erste Auftreten der Vegetation auf der Erdoberfläche ermöglicht. Von selteneren Elementen fand TORRICO Y MECA (*Berg-Hüttenm. Ztg.* **1895**, 361) Vanadin in ziemlich beträchtlichen Mengen in den Kohlen von Yauli in Peru. Germanium hat K. v. CHRUSTSCHOFF (*Zeitschr. Krystallogr.* **24**, 516) spurenweise in verschiedenen Niob und Tantal enthaltenden Mineralien gefunden. Von grofser Bedeutung für die Glühlichtindustrie sind

die thoriumhaltigen Mineralien. Der Monazitsand von Brasilien kommt in grofsen Mengen vor und enthält 3—4 % Thoroxyd. L. SCHMELCK (*Zeitschr. angew. Chem.* 1895, 542) macht Mitteilungen über verschiedene norwegische thoriumhaltige Mineralien. Über thoriumhaltige Mineralien berichtet auch GRAY (*Zeitschr. prakt. Geol.* 1895, 219). H. B. C. NITZE beschreibt die Monazitablagerungen von Nord- und Südcarolina (*Journ. Gasbel.* 1896, 88). Die Verarbeitung der Erden der Monazitsande wird von P. SCHÜTZENBERGER und O. BOUDOUARD (*Compt. rend.* 122, 697) beschrieben. Ein Thorium enthaltendes Ceritmineral aus dem Batumschen Gebiete hat G. P. TSCHERNIK (*Pharm. Zeitschr. Rufsl.* 35, 263) analysiert. Tellur ist nach CABELL WHITEHEAD (*Amer. Journ. Sc. Silliman* 17, 849) ein regelmäfsiger Bestandteil der Gold- und Silbererze von Colorado und kann bei deren Verhütung in beträchtlicher Menge gewonnen werden.

Von besonderen Lagerstätten werden noch beschrieben die der Zinkerze von Franklin im Staate New-Jersey durch J. F. KEMP (*Zeitschr. Krystallogr.* 25, 286) und die Zinnminen von Dakota durch J. ULKE (*Zeitschr. Krystallogr.* 23, 509). Chlornatrium tritt in einer merkwürdigen Lagerstätte bei Prätoria in Transvaal auf. Dort findet sich nach E. COHEN (*Tsch. Mitt.* 15, 1 und 194) ein kreisrunder See von 400 m Durchmesser, der vollkommen konzentrisch von einem Amphibolgranitwall umsäumt wird. Das Wasser enthält 21.14 % Salze, wovon 27.25 % aus Natriumkarbonat, 72.70 % aus Chlornatrium und nur 0.05 % aus Natriumsulfat bestehen. Am Boden des Sees findet sich eine Salzkruste. Die Entstehung des Sees ist ungewifs: möglich wäre es, dafs durch Gase vulkanischen Ursprungs ein an Chlornatrium reicher Schlamm aufgetrieben worden ist.

Kalisalze sind in den letzten Jahren an sehr vielen Stellen Norddeutschlands erbohrt worden. Über einen bei Arnstadt in Schwarzburg-Sondershausen gemachten Fund wird (*Chem. Ztg.* 19, 1623) berichtet. Das massenhafte Auftreten dieser Salze, welche bisher fast ausschliefslich in Deutschland gefunden sind, ist von gröfster Bedeutung für den allgemeinen Nationalreichtum, insbesondere auch für die chemische Industrie Deutschlands.

Kontaktmetamorphosen. Charakteristische Minerallagerstätten entstehen, wenn sedimentäre Gesteine durch Eruptivgesteine durchbrochen werden. Die Sedimentärgesteine erleiden dabei eine als Kontaktmetamorphismus bezeichnete Umwandlung, teilweise durch den Einflufs der hohen Temperatur, welche ein Umschmelzen oder Fritten des gesammten Gesteins oder einiger Bestandteile bewirkt und dadurch zu Mineralneubildungen Veranlassung giebt, und teilweise infolge chemischer Wechselwirkung zwischen Eruptiv- und Seddimentärgestein. W. SALOMON (*Neues Jahrb.* [1895] 2, 90) beschreibt die Umwandlung der permischen Sandsteine des Val Daone durch den Durchbruch von Granit und Diorit. Bei Friedeberg in Oesterreich-Schlesien hat Granit den Kalkstein in Marmor verwandelt und dabei eine grofse Anzahl der typischen Kontaktmineralien gebildet. Die Mineralien dieser Lagerstätte werden von F. KRETSCHMER (*Tscherm. Mitt.* 15, 9) beschrieben. Eine Bildung von Kontaktgesteinen schon in der Tiefe durch Vermischung des feurig-flüssigen Magmas eines Eruptivgesteines, Gabbro, mit einem Schiefer, nimmt W. S. BAYLEY (*Neues Jahrb.* [1896] 2, 85) zur Deutung der Gesteinsbildungen in Pigeon Point in Minnesota an.

Petroleum. ENGLER hat bekanntlich die Hypothese aufgestellt, dafs das Petroleum durch Destillation thierischer Fette unter hohem Druck entstan-

den sei. C. A. Lobry de Bruyn (*Chemiker-Zeitung* **19**, 855) beschreibt einen einfachen Vorlesungsversuch zur Demonstration dieser Bildungsweise. Fr. Heusler (*Zeitschr. angew. Chem.* **1866**, 318) macht darauf aufmerksam, dafs die Druckdestillate von Engler viel ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten, während die entsprechend siedenden Teile des Erdöls nur geringe Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe enthalten. Durch Behandlung des Engler'schen Destillats mit Aluminiumchlorid werden die ungesättigten Kohlenwasserstoffe in hochsiedende Schmieröle verwandelt. Es ist anzunehmen, dafs auch in der Natur die Umwandlung der thierischen Fette in Petroleum in zwei Stadien erfolgt ist. Primär entstand ein Produkt von der Beschaffenheit des Druckdestillates und sekundär wirkten Metallchloride in analoger Weise wie Aluminiumchlorid ein, so dafs unser heutiges Erdöl entstand. Carl Ochsenius (*Berg-Hüttenm. Ztg.* **55**, 201 und *Chem.-Ztg.* **20**, 383) sucht die Versuche von Engler und Heusler im Sinne seiner Theorie zu verwenden, nach welcher das Erdöl durch die Einwirkung von Salzlaugen auf thierische Reste gebildet werde. Die Salze wirken analog wie Steigerung des Drucks oder der Temperatur zersetzend ein. Dadurch, dafs sie beim Eindringen in eine Meeresbucht alles Tier- und Pflanzenleben töten, bereiten sie Material für die Petroleumbildung. Endlich befördern die Salze die Umwandlung des primären Produktes in eigentliches Erdöl. Eine andere Anschauung über die Enstehung des Erdöls hat Henri Moissan (*Compt. rend.* **122**, 1462; *Chem. News.* **74**, 15) aufgestellt. Urancarbid C_3U_2 entwickelt mit Wasser neben gasförmigen auch flüssige und feste Kohlenwasserstoffe. Dieselben sind allerdings ungesättigt; es ist aber möglich, dafs bei höherer Temperatur auch gesättigte flüssige Kohlenwasserstoffe entstehen, indem der bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig entwickelte Wasserstoff bei höherer Temperatur mit den ungesättigten Kohlenwasserstoffen reagiert. Metallkarbide sind wahrscheinlich im Erdkern enthalten. Tritt zu ihnen infolge von Brüchen der Erdkruste Wasser, so entstehen die natürlichen Erdöle. C. Viola (*Neues Jahrb.* [1896] **2**, 334) glaubt, dafs der in eocänen Kalken und Sandsteinen auftretende Asphalt und das Petroleum von Castro di Volci in der Provinz Rom intratellurischen Ursprungs und aus den Tiefen durch Destillationsprozesse auf Spalten in höhere Niveaus gelangt seien. Das Saccothal, in welchem das Erdöl auftritt, ist der Bruchrand eines Grabens und durch kleine Vulkane gekennzeichnet. Die in der Nähe vorhandenen miocänen Braunkohlen hätten nichts mit dem Asphalt zu thun. Während diese Ansicht der von Moissan nahesteht, glaubt L. van Werweke (*Zeitschr. prakt. Geol.* **1895**, 97; **1896**, 41), dafs das Erdöl von Pechelbronn im Unterelsafs in den Tertiärschichten entstanden, nicht aber auf Verwerfungsspalten aus der Tiefe emporgestiegen sei.

Gesteinsanalysen. Von folgenden Gesteinen wurden Analysen veröffentlicht:
Granit, G. Klemm (*Abhdl. d. Hess. Geol.-Landesanst.* **2**, 163).
Mikrogranit und Granophyr, O. Nordenskjöld (*Neues Jahrb.* [1896] **1** 51).
Eorhyolith, W. C. Brögger (*Neues Jahrb.* [1896] **1**, 54).
Liparit, S. Bertolio (*Neues Jahrb.* [1896] **2**, 76).
Grorudit-Tinguaitgesteine, W. C. Brögger (*Neues Jahrb.* [1896] **1**, 54).
Nephelinsyenit, W. Ramsay und V. Hackmann (*Neues Jahrb.* [1896] **1**, 255).
Fourchit, F. L. Ransome (*Neues Jahrb.* [1896] **1**, 263).
Bostonit, J. F. Kemp und V. F. Marsters (*Neues Jahrb.* [1896] **2**, 83).
Trachyt, S. Bertolio (*Neues Jahrb.* [1896] **2**, 76).

Porphyrit, A. LEPPLA (*Jahrb. d. pr. geol. Landesanst.* **1893**, 134).
Noritporphyrit, C. v. JOHN (*Verh. geol. Reichsanst. Wien* **1894**, 133).
Epidiorit, CH. PALACHE (*Neues Jahrb.* [1895] **2**, 437.)
Diabas, P. J. HOLMQUIST (*Neues Jahrb.* [1895] **2**, 272).
Diabas, K. BUSZ (*Neues Jahrb.* [1896] **1**, 57).
Diabas und Monchiquit, J. F. KEMP und V. F. MARSTERS (*Neues Jahrb.* [1896] **2**, 83).
Melaphyr, A. LEPPLA (*Jahrb. d. pr. geol. Landesanst.* **1893**, 134).
Carmeloït, A. C. LAWSON (*Neues Jahrb.* [1895] **2**, 292).
Dolerit, H. O. LANG (*Tsch. Mitt.* **15**, 188).
Basalt, J. E. HIBSCH (*Tsch. Mitt.* **15**, 201).
Gabbro, W. S. BAYLEY (*Neues Jahrb.* [1896] **2**, 85).
Serpentin, F. L. RANSOME (*Neues Jahrb.* [1896] **1**, 263).
Peridotit, C. PORRO (*Zeitschr. deutsche geol. Ges.* **47**, 377).
Feldspatamphibolit, C. PORRO (*Zeitschr. deutsche geol. Ges.* **47**, 377).
Feldspatpyroxenit, C. PORRO (*Zeitschr. deutsche geol. Ges.* **47**, 377).
Chloritschiefer, ROMPEL (*Tsch. Mitt.* **15**, 192).
Mergelschiefer, ALB. VESTERBERG (*Biederm. Centralbl.* **24**, 650).
Grüner Schiefer, J. H. COSTE (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 2450).

Gesteinssynthesen wurden von K. SCHMUTZ (*Neues Jahrb.* [1896] **1**, 211) ausgeführt. Es ergab sich, dafs beim Umschmelzen von Gesteinen ganz andere Mineralaggregate entstehen, wenn die Gesteine für sich verschmolzen werden, als wenn Fluoride, Chloride, Wolframate und andere „agents mineralisateurs" zugesetzt werden. Der Einflufs des Drucks auf die Gesteinsumwandlung ist von F. BECKE (*Wiener Akad. d. Wissensch.* **1896**) erörtert worden. Es entstehen bei der Dynamometamorphose immer solche Mineralien, deren Molekularvolumen kleiner ist als das der umgewandelten Mineralien. Über die Untersuchungen von KLEMENT über die Umwandlung von Kalkstein in Dolomit wird an anderer Stelle berichtet werden.

Meteoriten. Von Meteoreisen und Meteorsteinen liegen folgende Analysen vor:
Donna Jñez und Llano del Inca in Chile, E. E. HOWELL (*Neues Jahrb.* [1895] **2**, 30).
Cherokee Mills in Georgia, E. E. HOWELL (*Silliman* [3] **50**, 252).
El Capitan in Mexiko, E. E. HOWELL, (*Silliman* [3] **50**, 252).
Werchne Udinsk in Sibirien, H. LASPEYRES (*Zeitschr. Krystallogr.* **24**, 485).
Netschaëvo in Rufsland, H. LASPEYRES (*Zeitschr. Krystallogr.* **24**, 485).
Kendall County in Texas, Sierra Déesa in Chile, Newshead in Schottland, Novy-Urej in Kresnotobodsk, Rufsland und Cannon Diablo, H. MOISSAN (*Compt. rend.* **121**, **2**, 483).
Cannon Diablo, O. W. HUNTINGTON (*Zeitschr. Krystallogr.* **25**, 286).
Forsyth County in Nord-Carolina, E. A. de SCHWEINITZ (*Silliman* [4] **1**, 208).
Fisher in Minnesota, N. H. WINCHELL (*Compt. rend.* **122**, 681).
Madrid, SANTIAGO BODILLA MIRAT (*Compt. rend.* **122**, 1352).
Madrid, GREDILLA Y GAUNA (*Compt rend.* **122**, 1559).
Seeläsgen, Bolson de Mapimi, Sancha Estate in Mexiko, Hex Rivier Mounts in Capland, Schwetz an der Weichsel, Rasgata und Lime Creek in Alabama, E. COHEN, (*Neues Jahrb.* [1896] **2**, 42).
Hamblen County in Tennessee, G. MERRIL, (*Silliman* [4] **2**, 142).

O. VOGEL erörtert (*Stahl* und *Eisen* **16**, 442) die Beziehungen des Meteoreisens zum künstlichen Eisen und zum gediegenen terrestrischen Eisen. Wie-

wohl im allgemeinen in Meteoreisen dieselben Beimengungen enthalten sind wie im künstlichen Eisen, kann man ersteres doch leicht vom letzteren durch die chemische Zusammensetzung, die Struktur, Gestalt und Beschaffenheit der Oberfläche unterscheiden. Schwierig ist die Unterscheidung des künstlichen vom natürlichen terrestrischen Eisen. Meteoreisen ist als Nickeleisen aufzufassen, in dem sich zunächst der Kohlenstoff, dann der Phosphor und zuletzt der Schwefel ausgeschieden hat, alle in Form von Verbindungen, die sich ungemein rasch bildeten. E. Cohen (*Neues Jahrb.* [1896] 2, 42) bespricht die Mineralausscheidungen von Rhabdit und Partschit in Meteoren. Mit der Untersuchung der verschiedenen Formen des Kohlenstoffs im Meteoreisen hat sich H. Moissan (*Compt. rend.* 121, 2, 483) beschäftigt. Es treten auf amorpher Kohlenstoff, Graphit, schwarzer und durchsichtiger Diamant. Das Vorkommen von gut krystallisiertem Diamant im Meteoreisen von Cannon Diablo wird durch O. W Huntington (*Zeitschr. Krystallogr.* 25, 286) bestätigt.

Mineralwasseranalysen liegen von folgenden Lokalitäten vor:

Verschiedene Orte in Vorarlberg, J. Zehenter (*Chem. Centralb.* [1895] 2, 381).
Vichy, A. Mallat (*Journ. Pharm. Chim.* [6] 2, 200).
Montbarry in der Schweiz, Ed. Schmidt (*Schweizer Wochenschr. Pharm.* 33, 369).
Clermont, F. Parmentier (*Compt. rend.* 121, 644).
Waraždin-Töplitz in Kroatien, R. v. Zeyneck (*Tsch. Mitt.* 15, 192).
Gleichenberg in Steiermark, E. Ludwig (*Chem. Centralbl.* [1896] 1, 571 und *Tsch. Mitt.* 16, 140).
Tetschen in Böhmen, F. Ullik und R. Pfohl (*Tsch. Mitt.* 15, 286).
Knaresborough in Yorkshire, B. A. Burrel (*Chem. News* 73, 196).
Pojana negri in der Bukowina, E. Ludwig und R. v. Zeyneck (*Chem. Centralbl.* [1896] 2, 57).
Comano in Südtirol, E. Ludwig und R. v. Zeyneck (*Chem. Centralbl.* [1896] 2, 57).
Ponte Molle in Rom, G. Feliciani (*Chem. Centralbl.* [1896] 2, 130).
Scharatitz bei Austerlitz in Mähren, A. Gawalowski (*Pharm. Post* 29, 289).
Dorna-Watra in der Bukowina, E. Ludwig und A. Smita (*Chem. Centralbl.* [1896] 2, 754).
Seifersdorf in Oesterreich-Schlesien, E. Ludwig (*Tsch. Mitt.* 16, 133).
Hypate in Griechenland, A. K. Dambergis (*Pharm. Post* 29, 405).
Conneautville in Pennsylvanien, A. E. Robinson und Charles F. Mabery (*Amer. Journ. Sc.* (*Silliman*) 18, 915).

Nordenskjöld (*Compt. rend.* 120, 857) hat beobachtet, dafs Strecken von Eisenerzgruben, die 100—200 m weit unter den Meeresboden getrieben worden waren, salzfreie Sickerwasser enthielten und daraus geschlossen, dafs das Seewasser bei der Filtration durch den Meeresboden sein Salz verliert. Daraufhin veranlafste Nordenskjöld, dafs auf kleinen Inseln, die Leuchttürme tragen oder Lootsenstationen sind, tiefe Bohrlöcher gestofsen würden, weil er annahm, dafs die Gesteine des Meeresbodens horizontale Haarklüfte enthalten müfsten, auf denen Seewasser in das Innere der Inseln eindringen und dabei von Salzgehalt befreit würde. Diese Vermutung hat sich bestätigt und es sind durch diese Bohrungen die Inseln mit ausreichenden Mengen süfsen Wassers versorgt worden.

K. Natterer (*Monatsh. Chem.* 16, 405) hat eine grofse Reihe sehr sorgfältiger Untersuchungen über das verschiedenen Tiefen des Marmarameers ent-

nommene Wasser veröffentlicht. Es wurde das spezifische Gewicht, die Temperatur, der Salzgehalt, der Sauerstoffgehalt, der Gehalt an organischen Substanzen etc. etc. der Beobachtung unterworfen. F. PARMENTIER (*Compt. rend.* **121**, 644) macht darauf aufmerksam, daſs einige Quellen in der Nähe von Clermont viel **Ammoniak** enthalten. Nach JOSÉ CASARES (*Zeitschr. anal. Chem.* **34**, 546) enthalten viele Mineralwässer **Fluor**. Dasselbe wurde insbesondere in schwefelhaltigen Wässern von Lugo und von Guitiriz in Galizien (Spanien) nachgewiesen. Auch **Jod** ist nach M. T. LECCO (*Zeitschr. anal. Chem.* **15**, 318) in Mineralwässern und Trinkwässern sehr weit verbreitet. Der Verfasser fand es nur in guten, nicht aber in schlechten Trinkwässern von Belgrad. **Argon** fanden L. TROOST und L. OUVRARD, (*Compt. rend.* **121**, 798) im Seinewasser und im Meerwasser. In den Quellen von Cauterets ist **Argon** und **Helium** enthalten. Beide Gase sind nach **Moureu** (*Compt. rend.* **121**, 819) auch in der Quelle von Maizières (Côte d'Or) enthalten und nach LORD RAYLEIGH (*Chem. News* **73**, 247) in den Quellen von Bath.

FR. RASPE (*Zeitschr ges. Kohlensäureindustrie* **1896**, Heft 7—14) tritt mit guten Gründen dafür ein, die Ergebnisse von Mineralwasseranalysen in Form von Ionen mitzuteilen. Es wäre sehr zu wünschen, daſs seinen Vorschlägen allgemein gefolgt würde.

Clausthal, Bergakademie, Dezember 1896.

Zur jodometrischen Bestimmung des Molybdäns.

Von

F. A. Gooch.

In einer früheren Mitteilung aus diesem Laboratorium[1] wurden mehrere Methoden der Anwendung von Jodwasserstoffsäure zur Reduktion von Molybdänsäure untersucht. Es ergab sich: erstens, daſs Mauro's und Danesi's[2] Methode des Digerierens nur in sehr beschränktem Maſse Anwendung finden kann, da dabei die Reaktion der Reduktion reversibel ist. Zweitens wiesen wir darauf hin, daſs die Resultate bei Anwendung derselben Reaktion in der Friedheim-Euler'schen Destillationsmethode,[3] bei der das in der Reduktion freigesetzte Jod im Destillate aufgefangen und zur Maſsbestimmung titriert wird, an Regelmäſsigkeit zu wünschen übrig lieſsen, was sich auf Vernachlässigung kleinerer Details in der Operationsweise zurückführen lieſs. Durch genauere und sorgfältigere Adjustierung der Destillationsbedingungen konnten, wie gezeigt wurde, regelmäſsige Resultate erzielt werden. Drittens wurde ausgeführt, daſs, wenn die Lösung unter genau bestimmten Arbeitsbedingungen in einem gewöhnlichen Erlenmeyer'schen Kolben, dessen Hals durch eine geeignet geschnittene Chlorcalciumkugelröhre lose verschlossen war, gekocht wurde, die Reduktion der Molybdänsäure regelmäſsig von statten ging, und daſs weiterhin eine Rückoxydation der Molybdänsäure dadurch erreicht wurde, daſs dem durch Natriumbikarbonat alkalisch gemachten Rückstande Normaljodlösung zugefügt wurde. Die bei dieser Behandlung erhaltenen Resultate erwiesen sich als genau.

In einem eben erschienenen Aufsatze[4] hat nun Friedheim es für nötig befunden, unsere Modifikationen seiner Destillationsmethode

[1] Gooch und Fairbanks, *Diese Zeitschr.* **13**, 101.

[2] *Zeitschr. anal. Chem.* 1881.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **28**, 2066.

[4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 2981.

anzugreifen. Ein Eingehen auf FRIEDHEIM's Kritik der dritten angeführten Methode und ihrer Anwendung in einer späteren Untersuchung[1] erscheint unnötig, da FRIEDHEIM hier nur seine persönliche Meinung zum Ausdruck bringt. Anders steht es mit seiner Behauptung, dafs unsere Modifikationen der FRIEDHEIM-EULER'schen Methode unnötig seien.

Die FRIEDHEIM-EULER'sche Methode besteht bekanntlich darin, dafs man das lösliche Molybdat oder in Natriumhydroxyd gelöste Molybdänsäure mit Jodkalium und Salzsäure so lange in einem Bunsenapparate erhitzt, bis die Lösung eine klare grüne Farbe angenommen hat. Das in der Vorlage durch Jodkalium aufgefangene Jod wird dann mit Natriumthiosulfatlösung titriert. Unsere Experimente überzeugten uns aber, dafs das Erscheinen der grünen Farbe nicht als ein genügend sicheres Anzeichen dafür angesehen werden darf, dafs die Molybdänsäure wirklich zu Molybdänpentoxyd reduziert, und alles Jod entfernt worden ist, wie das theoretisch der Fall sein müfste.

Unter diesen Umständen halten wir es für sicherer, die Destillation mit einem bestimmten Volumen (40 ccm) zu beginnen, und die Flüssigkeit bis auf ein bestimmtes Volumen (25 ccm) einzudampfen. Die Stärke der Säure und der Überschufs an Jodkalium wurden besonders sorgfältig berücksichtigt. Unsere Versuche überzeugten uns vollständig, dafs, um die Dämpfe der Jodwasserstoffsäure in dem Kolben gegen die zersetzende Einwirkung der Luft zu schützen, wir uns nicht mit den von FRIEDHEIM und EULER angewendeten Vorsichtsmafsregeln (nämlich sehr langsamem Erwärmen des Kolbeninhalts und Erhitzung zum Sieden, erst dann, wenn die Ableitungsröhre mit Joddämpfen möglichst angefüllt ist, und soeben die Gefahr des Zurücksteigens eintritt) begnügen konnten. Wir benutzten für unsere Experimente einen einfachen, kleinen Apparat, dessen Kolben ungefähr 100 ccm hielt. Alle Verbindungen waren angeschmolzen oder eingeschliffen, wie aus der Abbildung auf Seite 105 unseres Aufsatzes ersichtlich, so dafs ein Strom reinen Kohlendioxyds während der Destillation durch Kolben und Vorlage streichen konnte. Dieser Apparat setzte uns in den Stand, genau den Konzentrationsgrad zu bestimmen, bei dem alles freie Jod aus der Lösung entfernt, und die Molybdänsäure zu Molybdänpentoxyd reduziert ist. Wenn man

---

[1] CH. FAIRBANKS, Über eine jodometrische Methode zur Bestimmung des Phosphors im Eisen. (*Diese Zeitschr.* **13**, 117.)

sich dagegen auf die „klare grüne Farbe“ der Lösung verläfst, um den Zeitpunkt für das Abbrechen der Destillation zu bestimmen, so kann es oft vorkommen, dafs noch freies Jod im Kolben zurückgeblieben ist. Und da dies in unserem Experimente in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd stattfand, so ist die Möglichkeit ausgeschlossen, die Gegenwart des Jods der Einwirkung der atmosphärischen Luft auf die Jodwasserstoffsäure zuzuschreiben. Andererseits zeigte es sich auch, dafs, wenn die Destillation über einen gewissen Punkt hinausgeht, das Molybdänpentoxyd noch weiter reduziert wird unter entsprechender Entwickelung einer die Erwartung übersteigenden Jodmenge. Sofern daher nicht anderweitige Vorkehrungen getroffen werden, ist bei diesem Verfahren die Erreichung des genauen Reduktionsgrades und die entsprechende Ausscheidung des Jods dem Zufall anheimgegeben.

Wir fanden bei unseren Experimenten, dafs, wenn die lösliche Molybdänsäure in geringeren Mengen als 0.3 g mit einem geringen Überschufs an Jodkalium in den 100 ccm fassenden Kolben eingeführt wurde, und die 40 ccm der Flüssigkeit sich aus 20 ccm Wasser und 20 ccm der stärksten Salzsäure zusammensetzten, die Reduktion mit ziemlicher Regelmäfsigkeit und nach Erwarten von statten ging. Wir fanden es notwendig, den Überschufs an Jodkalium in der Weise zu beschränken, dafs er niemals die theoretisch notwendige Menge um mehr als 0.5 g übersteigen durfte.

Bei unseren Bestimmungen mit reinem Molybdäntrioxyd bewegen sich die Fehler zwischen +0.0010 g und −0.0007 g; bei den Experimenten mit Ammoniummolybdat betragen die Abweichungen von +0.0011 g bis −0.0011 g.

Die Friedheim-Euler'schen Zahlen scheinen auf den ersten Blick den unseren an Genauigkeit überlegen. Aber eine genauere Untersuchung der von Friedheim und Euler gegebenen Resultate zeigt, dafs diese gröfsere Genauigkeit nur scheinbar ist und auf Rechenfehlern beruht. Dies war uns schon bei der Abfassung unseres Aufsatzes nicht entgangen; doch hielten wir es damals nicht für notwendig, öffentlich darauf hinzuweisen. Der Angriff Friedheim's aber zwingt uns, jetzt auf diesen Punkt einzugehen.

Im folgenden geben wir die tabellarischen Resultate ihrer Versuche mit Ammoniummolybdat, das nach der Analyse 81.49 % Molybdäntrioxyd enthielt, wieder. Die falschen Zahlen sind in Klammern eingeschlossen.

Angewandtes Molybdat g	Gebrauchtes $Na_2S_2O_3$ ccm		Gefundenes MoO_3 g	Prozente von MoO_3
0.2674	30.8	1 ccm = 0.00709 MoO_3	0.2184	[81.71]
0.4418	50.8		0.3601	81.50
0.4075	[40.7][1]		0.3317	81.40
0.3281	37.33	1 ccm = 0.007086 MoO_3	0.2644	[81.85
0.4340	49.43		0.3502	81.69
0.4098	46.63		0.3304	81.67
0.4305	49.08		0.3478	81.78]

Wir lassen nun eine Tabelle folgen, die die wahren Zahlenwerte an Stelle der falsch berechneten zeigt. Die Abweichungen von den FRIEDHEIM-EULER'schen Zahlen sind durch fetten Druck hervorgehoben. Die erste Spalte giebt die verbesserten Prozente MoO_3, die zweite den Fehler in Prozenten von gefundenem MoO_3 verglichen mit dem angewandten MoO_3, die dritte den Fehler in Bruchteilen eines Grammes.

Verbesserte Prozente des gefundenen MoO_3, bezogen auf das Molybdat	Fehler in Prozenten des gefundenen MoO_3, bezogen auf das angewandte MoO_3	Fehler in Gramm des MoO_3
81.68	−0.23	+0.0005
81.51	+0.03	+0.0001
81.40	−0.12	−0.0004
80.58	−1.12	−0.0030
80.69	−0.99	−0.0035
80.62	−1.05	−0.0035
80.79	−0.86	−0.0030

Man sieht nun, dafs die FRIEDHEIM-EULER'schen Zahlen, wenn richtig berechnet, genügen, die Unzulänglichkeit ihrer Methode darzuthun. Auch uns ist es gelungen, mit der FRIEDHEIM-EULER'schen Methode in einigen Fällen Resultate zu gewinnen, die den ihrigen an Güte gleich kamen. Die meisten Resultate aber, die wir mit ihrer nicht modifizierten Methode erzielten, waren noch unbefriedigender als ihre eigenen.

[1] Wahrscheinlich 46.7 und so genommen.

In sechs anderen Bestimmungen, bei denen sie von Molybdäntrioxyd ausgingen, erhielten FRIEDHEIM und EULER bessere Resultate. Hier bewegt sich der Fehler zwischen +0.0006 g und −0.0006 g. Ihre eigenen Resultate beweisen demnach, dafs das genaue Treffen des Zeitpunktes, bei dem das Kochen abgebrochen werden mufs, bei der FRIEDHEIM-EULER'schen Methode vom Zufall abhängt. Auch wenn man es für wahrscheinlich hält, dafs ein Teil des von ihnen in der Vorlage gefundenen Jods durch die Einwirkung der atmosphärischen Luft abgeschieden wurde, so bleiben ihre Resultate doch noch immer sehr niedrig, was sich aus zu frühzeitigem Abbrechen des Kochens erklärt.

An ganz demselben Fehler leidet auch die von FRIEDHEIM und EULER vorgeschlagene Modifikation ihrer Methode zur Bestimmung von Molybdäntrioxyd und Vanadinpentoxyd nebeneinander.[1] Dieselbe besteht bekanntlich darin, dafs der Rückstand des nach der Methode von HOLVERSCHEIDT mit Chlorwasserstoffsäure und Kaliumbromid reduzierten Vanadinpentoxyds mit Phosphorsäure und Kaliumjodid destilliert wird.

In der folgenden Tabelle wiederholen wir ihre Zahlen, soweit sie sich auf die Bestimmung des Molybdäns beziehen, fügen aber eine Spalte mit den berichtigten Prozenten bei.

Angewandtes MoO_3 g	Gefundenes MoO_3 g	Proz. MoO_3 nach F. und E.	Fehler g	Proz. MoO_3 berichtigt
0.15037	0.15005	99.79	−0.00032	99.79
0.16895	0.16879	99.90	−0.00016	99.90
0.17758	0.17729	99.84	−0.00020	99.84
0.24975	0.24962	99.95	−0.00013	99.95
0.33151	0.33607	[99.85]	+0.00456	**101.38**

Von den fünf Bestimmungen, welche von FRIEDHEIM und EULER bis zur fünften Dezimalstelle berechnet wurden, sind somit vier genau; die fünfte Bestimmung zeigt einen beträchtlichen dreistelligen Fehler.

Weiter auf die Unzuverlässigkeit der FRIEDHEIM-EULER'schen Methode einzugehen, macht ein Vergleich der von FRIEDHEIM und

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 18, 2072.

Euler erhaltenen Resultate mit den unseren unnötig. An der Notwendigkeit einer genauen Kontrolle des Volumens, der Stärke der Säure, des Überschusses an Jodkalium, sowie anderer sorgfältiger Vorkehrungen, um eine Oxydation durch die atmosphärische Luft zu verhüten, kann nach dem Gesagten gar kein Zweifel bestehen.

Bei einer früheren Gelegenheit[1] sahen wir uns in die unangenehme Lage versetzt, klarzulegen, daſs gewisse unbegründete Ausstellungen Friedheim's und Meyer's nur die unglückliche Folge davon waren, daſs sie mit unreinen Reagentien operiert hatten. Im gegenwärtigeu Falle scheint der Stein des Anstoſses für Friedheim und Euler auf arithmetischem Gebiete zu liegen.

[1] Gooch und Browning, *Diese Zeitschr.* 4, 178.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New-Haven U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Februar 1897.

Über Quecksilberhalogen-Doppelverbindungen.

Von

THEODOR HARTH.

(Mitteilung aus dem Technologischen Institut der Universität Würzburg.)

Von BONSDORFF wurden im ersten Drittel dieses Jahrhunderts Quecksilberhaloïd-Doppelverbindungen dargestellt und untersucht. BONSDORFF[1] giebt für die Darstellung dieser Chlordoppelverbindungen folgende Methode an: „In die gesättigte Lösung eines Chlormetalls wird so lange gepulvertes Quecksilberchlorid eingetragen, als sich von demselben löst. Die Lösung wird an einem warmen Orte filtriert und stehen gelassen, wobei sich die Salze ausscheiden.“ Später bemerkt er: „Quecksilberchlorid löst sich im Überschuſs in den Chlormetallen und es krystallisiert dann beim Verdunsten aus diesen Lösungen zuerst fast reines Quecksilberchlorid, dann oft Gemische und schlieſslich das gleichmolekulare Salz.“

Nach dieser Vorschrift versuchte ich, die noch vorhandenen Lücken der Quecksilberchlorid- und -Bromiddoppelsalze auszufüllen. Ich erhielt auch ein Salz:

$$CuCl_2.HgCl_2, \text{ sowie } ZnCl_2.HgCl_2.$$

Ersteres bildet kurze Nadeln von grünlichblauer Farbe, letzteres weisse, fettige Schuppen. Beide sind in Wasser leicht löslich.

Mit Lithiumchlorid entstand neben anderen ein Doppelsalz: $2LiCl.HgCl_2$, 2—3 cm lange Nadeln, allerdings erst beim Verdunsten im Vakuum krystallisierend. Dieselben sind äuſserst hygroskopisch, in Wasser reichlich löslich, schon beim Absaugen zerflieſsend; beim Trocknen im Exsiccator zerfallen sie.

Mit Strontiumchlorid wurden ebenfalls verschiedene Krystallisationen erhalten und dieselben der Reihe nach untersucht. Die Resultate ergaben folgende Zusammensetzungen:

$$8HgCl_2.1SrCl_2,$$

dürfte wohl nur Quecksilberchlorid mit anhaftendem oder eingeschlossenem Strontiumchlorid gewesen sein.

---

[1] *Pogg. Ann.* 17, 122.

Ferner:

$8HgCl_2.5SrCl_2$, $4HgCl_2.3SrCl_2$, $3HgCl_2.2SrCl_2$, } keine Salze, sondern Gemenge (näheres s. u.),

sämtlich 2—3 cm lange, seidenglänzende Nadeln, äufserst hygroskopisch, beim Trocknen im Exsiccator zerfallend.

Ein gleichmolekulares Salz zu erhalten, gelang mir nicht, da nach dem Auskrystallisieren der verschiedenen angeführten Doppelverbindungen nur noch einige Cubikcentimeter Mutterlauge zurückgeblieben waren, die bei schwachem Verdunsten keine Krystalle ausschieden, bei weiterem Eindampfen zu einer weifsen, nicht krystallinischen Masse erstarrten. Die Bildung der angeführten Strontiumsalze beruht wohl darauf, dafs von dem in der Mutterlauge in grofsem Überschusse vorhandenen Quecksilberchlorid stets mehr oder weniger mit dem gleichmolekularen Salze auskrystallisierte oder der Mutterlauge anhaftete. Ein Auswaschen mit Wasser war natürlich ganz unthunlich, da die Krystalle schon beim Absaugen zerfliefsen, Auswaschen mit Alkohol oder Äther ebensowenig möglich, da dieselben Quecksilberchlorid aus den Verbindungen weggeführt hätten.

Ähnliche Resultate ergaben einige angestellte Versuche mit Krystallen aus Lösungen von Natriumbromid und Ammoniumbromid mit Quecksilberbromid.

Weit interessanter erschien es daher, zu erforschen, welche Vorgänge in Lösungen eines Quecksilberhaloïds mit dem Kaliumsalze eines anderen Halogens stattfinden würden, wenn genügend Halogen vorhanden war, um eventuell vollständige, beiderseitige Umsetzung zu ermöglichen.

Beim Zusammenbringen von Lösungen, in denen folgende Salze im angegebenen Verhältnisse vorhanden sind:

1. $HgCl_2.2KBr$,
2. $HgBr_2.2KCl$,
3. $HgCl_2.2KCN$
4. $Hg(CN)_2.2KCl$,
5. $HgBr_2.2KCN$,
6. $Hg(CN)_2.2KBr$,

entsteht die Frage: Bleiben in Lösungen von obiger Zusammensetzung die beiden Komponenten als solche bestehen und wie lange? Setzen sie sich teilweise und in welchem Prozentsatze um, so dafs z. B. in einer Lösung der Zusammensetzung 1 auch die Komponenten von 2 vorhanden sind, und welche Zeit beansprucht eine

Umsetzung zu einem bestimmten Prozentsatze? Bleibt dieser Prozentsatz bestehen oder nicht? Findet, falls die Umsetzung eine vollständige war, wieder Reaktion in entgegengesetztem Sinne statt, und welche Zeit beansprucht dieselbe? Welcher Zustand besteht in den nach obigen Formeln dargestellten Salzen?

Dieselben Fragen treten für jede der oben angeführten sechs Salzlösungen auf.

Zur Lösung dieser Fragen wurden Ausschüttelungen mit nach obigen Formeln hergestellten Lösungen mit Äther ausgeführt, welcher das Quecksilbersalz lösen, und dessen Zusammensetzung dann ermittelt werden sollte.

Zu dem Zwecke wurden Lösungen jedes einzelnen der oben angeführten Salze hergestellt, die so aufeinander stimmten, dafs beim Zusammenbringen gleicher Cubikcentimeter obige Doppelverbindungen entstanden. Diese Gemische wurden mit etwa der gleichen Gewichtsmenge (je 50 ccm mit 60 ccm) Äther, dessen völlige Reinheit vorher festgestellt wurde, ausgeschüttelt. Dabei wurde auf genau gleiche Temperatur der korrespondierenden Lösungen geachtet, die sämtlichen Ausschüttelungen genau gleichlang (je 5 Minuten) an der Turbine ausgeführt und zur Erzielung vollkommenster Gleichmäfsigkeit auch besonders auf die Anzahl der Umdrehungen in der Sekunde geachtet.

Der Äther wurde im Scheidetrichter getrennt, durch ein getrocknetes Filter, um alles Wasser zurückzuhalten, filtriert, bei ca. 30° verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und nach den bei den einzelnen Abteilungen angeführten Methoden analysiert.

Derartige Ausschüttelungen wurden teils sofort, teils 1, 6 und 24 Stunden nach dem Zusammenbringen ausgeführt. Die Quecksilberhaloïdlösungen wurden 25stel Normal hergestellt, so dafs die Lösungen von Quecksilberchlorid und Quecksilbercyanid etwa 1%ig waren, um 0.5 g Quecksilbersalz in den zu verwendenden 50 ccm zu haben, da eine geringere Menge die Fehler der Differenzanalysen zu sehr vergröfsert hätte. Über die Lösung des Quecksilberbromids findet sich näheres bei den einzelnen Ausschüttelungen. Die Kaliumhaloïdlösungen waren 12.5tel Normal.

Mit den dargestellten Salzen obiger Formeln wurden ebenfalls nach deren Lösen in Wasser analoge Ausschüttelungen ausgeführt.

I. Ausschüttelungen der Lösungen.

1. Quecksilberchlorid mit Kaliumbromid.

Als Lösungen dienten:

Quecksilberchlorid 10.84 g : 1 l
Kaliumbromid 9.52 g : 1 l.

Gleiche Cubikcentimeteranzahl der beiden Lösungen zusammengebracht entspricht: $HgCl_2.2KBr$.

Die Ausschüttelungen wurden, wie eingangs erwähnt, ausgeführt — aufser mit Äther (sofort, nach 1, 6 und 24 Stunden) auch mit Benzol.

Der Äther-, resp. Benzolrückstand wurde mit viel Wasser aufgenommen, um beim Ausfällen des Quecksilbers als Quecksilbersulfid ein Verflüchtigen von Halogenwasserstoffsäure zu vermeiden, in die mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuerte Lösung Schwefelwasserstoff bis zum Klarwerden der Flüssigkeit eingeleitet und das abgeschiedene Quecksilbersulfid in bekannter Weise behandelt und gewogen. Das Filtrat und Waschwasser wurde sofort zur Zerstörung des Schwefelwasserstoffes mit Ferrisulfatlösung bis zur gelblichen Färbung versetzt, absetzen gelassen und vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert; dieses Filtrat mit einer genügenden Menge Silbernitratlösung und dann erst mit einigen Tropfen starker Salpetersäure versetzt und bei 70° bis zum Klarwerden digeriert, die Flüssigkeit dekantiert, der Niederschlag mit salpetersäurehaltigem Wasser bei 50—60° etwa eine Viertelstunde stehen gelassen, um etwa (durch Ferrosulfat) mitgefälltes metallisches Silber zu lösen, die Flüssigkeiten durch einen Gooch'schen Tiegel filtriert, auf demselben der Silberniederschlag gesammelt und wie bekannt getrocknet und gewogen. Aus der gefundenen Menge Halogensilber wurde durch Differenzrechnung, im Vergleich mit der gefundenen Quecksilbersulfidmenge, die vorhandene Menge Chlor- und Bromsilber, resp. daraus das vorhandene Quecksilberchlorid und Bromid berechnet.

Die ausgeführten Probeanalysen mit bekannten Mengen Quecksilberbromid und -chlorid ergaben sehr gute Resultate; es ist nur darauf zu achten, dafs, wie schon oben erwähnt, zur Fällung des Halogens Silbernitratlösung im Überschufs zugesetzt wird. (Es könnte sonst durch Ferrosulfat metallisches Silber ausfallen, welches

bei der nachherigen Digestion mit salpetersäurehaltigem Wasser sich löst, während der Halogenwasserstoff beim Erwärmen dieser sauren Lösung sich mit verflüchtigt.)

Die Resultate waren die nachstehenden:

A. Mit Äther ausgeschüttelt.

a) Sofort ausgeschüttelt:

1. Gefunden: 0.3610 HgS entspricht 0.5850 AgBr.

„ 0.5843 AgHal.

= 0.0022 AgCl entspricht 0.0021 $HgCl_2$ = 0.37 $^0/_0$ $HgCl_2$.

0.5821 AgBr „ 0.5573 $HgBr_2$ = 99.62 $^0/_0$ $HgBr_2$.

2. Gefunden: 0.3627 HgS entspricht 0.5878 AgBr.

„ 0.5878 AgHal.

Da die gefundene Halogensilberzahl mit der berechneten Bromsilberzahl übereinstimmt, so ergiebt sich 100.00 $^0/_0$ $HgBr_2$.

b) Nach 1 Stunde ausgeschüttelt:

1. Gefunden: 0.3599 HgS entspricht 0.5833 AgBr.

„ 0.5829 AgHal.

= 0.0012 AgCl entspricht 0.0011 $HgCl_2$ = 0.19 $^0/_0$ $HgCl_2$.

0.5817 AgBr „ 0.5569 $HgBr_2$ = 99.80 $^0/_0$ $HgBr_2$.

2. Gefunden: 0.3654 HgS entspricht 0.5922 AgBr.

„ 0.5918 AgHal.

= 0.0012 AgCl entspricht 0.0011 $HgCl_2$ = 0.19 $^0/_0$ $HgCl_2$.

0.5906 AgBr „ 0.5654 $HgBr_2$ = 99.80 $^0/_0$ $HgBr_2$.

c) Nach 6 Stunden ausgeschüttelt:

1. Gefunden: 0.3624 HgS entspricht 0.5873 AgBr.

„ 0.5871 AgHal.

= 0.0006 AgCl entspricht 0.0006 $HgCl_2$ = 0.10 $^0/_0$ $HgCl_2$.

0.5865 AgBr „ 0.5615 $HgBr_2$ = 99.89 $^0/_0$ $HgBr_2$.

2. Gefunden: 0.3620 HgS entspricht 0.5867 AgBr.

„ 0.5864 AgHal.

= 0.0009 AgCl entspricht 0.0008 $HgCl_2$ = 0.14 $^0/_0$ $HgCl_2$.

0.5855 AgBr „ 0.5605 $HgBr_2$ = 99.85 $^0/_0$ $HgBr_2$.

d) Nach 24 Stunden ausgeschüttelt:

1. Gefunden: 0.3612 HgS entspricht 0.5854 AgBr.

„ 0.5849 AgHal.

= 0.0016 AgCl entspricht 0.0015 $HgCl_2$ = 0.26 $^0/_0$ $HgCl_2$.

0.5838 AgBr „ 0.5585 $HgBr_2$ = 99.73 $^0/_0$ $HgBr_2$.

2. Gefunden: 0.3626 HgS entspricht 0.5876 AgBr.

„ 0.5875 AgHal.

= 0.0003 AgCl entspricht 0.0003 $HgCl_2$ = 0.05 $^0/_0$ $HgCl_2$.

0.5872 AgBr „ 0.5622 $HgBr_2$ = 99.94 $^0/_0$ $HgBr_2$.

B. Mit Benzol ausgeschüttelt.

Sofort:

1. Gefunden: 0.1328 HgS entspricht 0.2152 AgBr.
   „ 0.2150 AgHal.
   =0.0006 AgCl entspricht 0.0006 $HgCl_2$ = 0.28 % $HgCl_2$.
   0.2144 AgBr „ 0.2053 $HgBr_2$ = 99.71 % $HgBr_2$.
2. Gefunden: 0.1408 HgS entspricht 0.2282 AgBr.
   „ 0.2280 AgHal.
   =0.0006 AgCl entspricht 0.0006 $HgCl_2$ = 0.27 % $HgCl_2$.
   0.2274 AgBr „ 0.2177 $HgBr_2$ = 99.72 % $HgBr_2$.

Die Zusammenstellung ergiebt die Resultate in der folgenden Tabelle.

Tabelle I.

Ausgeschüttelt			Gefundene Prozente	
			$HgCl_2$	$HgBr_2$
Äther	Sofort	I	0.37	99.62
„	„	II	0.00	100.00
„	Nach 1 Stunde	I	0.19	99.80
„	„ 1 „	II	0.19	99.80
„	„ 6 Stunden	I	0.10	99.89
„	„ 6 „	II	0.14	99.85
„	„ 24 „	I	0.26	99.73
„	„ 24 „	II	0.05	99.94
Benzol	Sofort	I	0.28	99.71
„	„	II	0.27	99.72

Wie aus diesen Zahlen ersichtlich, sind die Berechnungen vom gefundenen Quecksilbersulfid aus gemacht. Die Analysenfehler repräsentieren sich uns deshalb hier als Quecksilberchlorid; doch liegen die gefundenen Zahlen in Anbetracht der Differenzberechnung noch innerhalb der Fehlergrenzen, was aus Tabelle II hervorgeht, bei der vom gefundenen Halogensilberniederschlag aus gerechnet ist.

Tabelle II ergiebt, dafs durch den Äther, sowie das Benzol nur Quecksilberbromid ausgeschüttelt worden war.

Tabelle II.

Ausgeschüttelt			Gefundene Prozente $HgBr_2$
Äther	Sofort	I	99.88
„	„	II	100.00
„	Nach 1 Stunde	I	99.93
„	„ 1 „	II	99.93
„	„ 6 Stunden	I	99.96
„	„ 6 „	II	99.94
„	„ 24 „	I	99.91
„	„ 24 „	II	99.98
Benzol	Sofort	I	99.90
„	„	II	99.91

2. Quecksilberbromid mit Kaliumchlorid.

Als Lösungen dienten:

Kaliumchlorid 5.96 g : 1 l.

Quecksilberbromid —, da dasselbe nicht in dem berechneten Verhältnisse (14.4 g : 1 l) in Wasser gelöst blieb, eine verdünntere Lösung jedoch wegen der Gleichmäſsigkeit mit den Ausschüttelungen von Quecksilberchloridbromkalium nicht verwendet werden sollte, so wurde stets vor dem Versuche die annähernde Menge desselben abgewogen, rasch in der berechneten Cubikcentimeteranzahl Kaliumchloridlösung gelöst und mit der gleichen Cubikcentimeteranzahl verdünnt, im übrigen genau so wie bei den Ausschüttelungen von Quecksilberchlorid mit Bromkalium verfahren.

Die Ausführung der Analysen erfolgte genau, wie bei den Ausschüttelungen von Quecksilberchlorid- mit Kaliumbromidlösung angegeben ist.

Mit Benzol wurden ebenfalls analoge Ausschüttelungen gemacht. Die Resultate waren die nachstehenden:

A. Mit Äther ausgeschüttelt.

a) Sofort ausgeschüttelt:

1. Gefunden: 0.3370 HgS entspricht 0.5462 AgBr.
   „ 0.5459 AgHal.
   = 0.0009 AgCl entspricht 0.0008 $HgCl_2$ = 0.15 % $HgCl_2$.
   0.5450 AgBr „ 0.5218 $HgBr_2$ = 99.84 % $HgBr_2$.

2. Gefunden: 0.3376 HgS entspricht 0.5471 AgBr.
„ 0.5466 AgHal.
=0.0017 AgCl entspricht 0.0016 $HgCl_2$ = 0.30 % $HgCl_2$.
0.5449 AgBr „ 0.5218 $HgBr_2$ = 99.69 % $HgBr_2$.

b) Nach 1 Stunde ausgeschüttelt:

1. Gefunden: 0.3362 HgS entspricht 0.5449 AgBr.
„ 0.5447 HgHal.
=0.0006 AgCl entspricht 0.0006 $HgCl_2$ = 0.11 % $HgCl_2$.
0.5441 AgBr „ 0.5209 $HgBr_2$ = 99.88 % $HgBr_2$.
2. Gefunden: 0.3374 HgS entspricht 0.5468 AgBr.
„ 0.5465 AgHal.
=0.0009 AgCl entspricht 0.0008 $HgCl_2$ = 0.15 % $HgCl_2$.
0.5456 AgBr „ 0.5224 $HgBr_2$ = 99.84 % $HgBr_2$.

c) Nach 6 Stunden ausgeschüttelt:

1. Gefunden: 0.3368 HgS entspricht 0.5458 AgBr.
„ 0.5455 AgHal.
=0.0009 AgCl entspricht 0.0008 $HgCl_2$ = 0.15 % $HgCl_2$.
0.5446 AgBr „ 0.5214 $HgBr_2$ = 99.84 % $HgBr_2$.
2. Gefunden: 0.3376 HgS entspricht 0.5471 AgBr.
„ 0.5467 AgHal.
=0.0012 AgCl entspricht 0.0011 $HgCl_2$ = 0.21 % $HgCl_2$.
0.5455 AgBr „ 0.5223 $HgBr_2$ = 99.78 % $HgBr_2$.

d) Nach 24 Stunden ausgeschüttelt:

1. Gefunden: 0.3369 HgS entspricht 0.5460 AgBr.
„ 0.5456 AgHal.
=0.0012 AgCl entspricht 0.0011 $HgCl_2$ = 0.21 % $HgCl_2$.
0.5444 AgBr „ 0.5212 $HgBr_2$ = 99.78 % $HgBr_2$.
2. Gefunden: 0.3368 HgS entspricht 0.5458 AgBr.
„ 0.5457 AgHal.
=0.0003 AgCl entspricht 0.0003 $HgCl_2$ = 0.06 % $HgCl_2$.
0.5454 AgBr „ 0.5222 $HgBr_2$ = 99.93 % $HgBr_2$.

B. Mit Benzol ausgeschüttelt.

Sofort:

1. Gefunden: 0.1366 HgS entspricht 0.2214 AgBr.
„ 0.2212 AgHal.
=0.0006 AgCl entspricht 0.0006 $HgCl_2$ = 0.28 % $HgCl_2$.
0.2206 AgBr „ 0.2112 $HgBr_2$ = 99.71 % $HgBr_2$.
2. Gefunden: 0.1345 HgS entspricht 0.2179 AgBr.
„ 0.2176 AgHal.
=0.0009 AgCl entspricht 0.0008 $HgCl_2$ = 0.38 % $HgCl_2$.
0.2167 AgBr „ 0.2075 $HgBr_2$ = 99.61 % $HgBr_2$.

Die Zusammenstellung der Resultate ergiebt Tabelle III. Auch hier ist, wie ersichtlich, vom gefundenen Quecksilbersulfid aus berechnet worden, wodurch sich die Analysenfehler wieder als Quecksilberchlorid repräsentieren. Doch liegen diese Zahlen ebenfalls innerhalb der Fehlergrenze bei Differenzberechnung, was Tabelle IV beweist, bei der die Berechnung vom gefundenen Halogensilber aus geschah. Dieselbe ergiebt wieder, dafs durch den Äther, sowie durch das Benzol nur Quecksilberbromid ausgeschüttelt worden war.

Tabelle III.

Ausgeschüttelt			Gefundene Prozente $HgCl_2$	Gefundene Prozente $HgBr_2$
Äther	Sofort	I	0.15	99.84
„	„	II	0.30	99.69
„	Nach 1 Stunde	I	0.11	99.88
„	„ 1 „	II	0.15	99.84
„	„ 6 Stunden	I	0.15	99.84
„	„ 6 „	II	0.21	99.78
„	„ 24 „	I	0.21	99.78
„	„ 24 „	II	0.06	99.93
Benzol	Sofort	I	0.28	99.71
„	„	II	0.38	99.61

Tabelle IV.

Ausgeschüttelt			Gefundene Prozente $HgBr_2$
Äther	Sofort	I	99.94
„	„	II	99.91
„	Nach 1 Stunde	I	99.96
„	„ 1 „	II	99.94
„	„ 6 Stunden	I	99.94
„	„ 6 „	II	99.92
„	„ 24 „	I	99.92
„	„ 24 „	II	99.98
Benzol	Sofort	I	99.90
„	„	II	99.86

Quantitative Ausschüttelung.

Mit einem Lösungsgemische von Quecksilberchlorid und Kaliumbromid wurde nun eine quantitative Ausschüttelung ausgeführt, um zu ermitteln, ob nicht in den Äther nur Quecksilberbromid gegangen, während die ausgeschüttelte Flüssigkeit das noch darin enthaltene Quecksilber ganz oder teilweise als Chlorid enthielte.

Angewandt wurden je 50 ccm der bei den Ausschüttelungen von Quecksilberchloridbromkalium beschriebenen Lösungen. Dieselben enthielten:

0.5420 g $HgCl_2$ entspricht 0.720 g $HgBr_2$.

1. Ausschüttelung:

Gefunden: 0.3614 HgS entspricht 0.5857 $AgBr_2$.
„ 0.5852 AgHal. Daraus berechnet: Gefunden: 99.98 % $HgBr_2$.
„ 0.3614 HgS entspricht 0.5609 $HgBr_2$ = 77.90 % $HgBr_2$.

2. Ausschüttelung:

Gefunden: 0.0794 HgS entspricht 0.1287 AgBr.
„ 0.1288 AgHal. Daraus berechnet: Gefunden: 100.15 % $HgBr_2$.
„ 0.0794 HgS entspricht 0.1231 $HgBr_2$ = 17.10 % $HgBr_2$.

3. Ausschüttelung:

Gefunden: 0.0072 HgS entspricht 0.0116 AgBr.
„ 0.0117 AgHal. Daraus berechnet: Gefunden: 100.90 % $HgBr_2$.
„ 0.0072 HgS entspricht 0.0111 $HgBr_2$ = 1.55 % $HgBr_2$.

4. Ausschüttelung: Unwägbar.

Die Zusammenstellung ergiebt:

1. Ausschüttelung	Gefunden:	0.5609	$HgBr_2$	= 77.90 % $HgBr_2$.
2. „	„	0.1231	„	= 17.10 % „
3. „	„	0.0111	„	= 1.55 % „
				96.55 % $HgBr_2$.

Auch hier ist, wie ersichtlich, vom gefundenen Quecksilbersulfid aus gerechnet. Betrachtet man in Anbetracht der, besonders bei der 3. Ausschüttelung geringen, zur Wägung gelangenden Mengen, den Silberniederschlag als den genaueren, so ergiebt sich ein höherer Prozentsatz an gefundenem Quecksilberbromid.

Die vorliegenden Zahlen sind für eine quantitative Ätherausschüttelung immerhin noch genügend, um zu beweisen, dafs in der

Lösung nur Quecksilberbromid vorhanden war. Die Differenz ist erklärlich bei der Annahme, daſs infolge der groſsen Flüchtigkeit des Äthers beim Ausflieſsenlassen desselben aus dem Scheidetrichter, beim Filtrieren u. s. w. Spuren von Quecksilbersalz zurückblieben.

3. Quecksilberchlorid mit Kaliumcyanid.

Als Lösungen dienten:

Quecksilberchlorid	10.84 g : 1 l
Kaliumcyanid	5.20 g : 1 l.

Gleiche Cubikcentimeteranzahl der beiden Lösungen zusammengebracht entspricht: $HgCl_2.2KCN$.

Die Ausschüttelungen wurden analog den bisher angeführten ausgeführt.

Die Analysen des ausgeschüttelten und nach Verdunsten des Äthers in Wasser aufgenommenen Salzes wurden auf zweierlei Art ausgeführt. Die sub 1 angeführten Lösungen wurden ohne Rücksicht auf etwa vorhandenen Cyanwasserstoff mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, Schwefelwasserstoff eingeleitet, filtriert, mit Ammoniak im Überschuſs versetzt und Kohlensäure in der Wärme eingeleitet, bis keine Cyanreaktion (mit Kupferguajakpapier) mehr wahrzunehmen war. Nach dem Erkalten wurde mit Salpetersäure übersäuert und Silbernitrat zugefügt. Das durch Schwefelwasserstoff gefällte Quecksilbersulfid wurde, wie bekannt, getrocknet und gewogen.

Die sub 2 angeführten Analysen wurden folgendermaſsen ausgeführt:

Zur Lösung des Ätherverdampfungsrückstandes wurde ammoniakalische Zinknitratlösung (etwa $2Zn(NO_3)_2 : 1HgHal_2$) gegeben und so lange gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt, bis ein rein weiſser Niederschlag (von Schwefelzink) entstand. Der Niederschlag, der sich rasch und gut absetzt, wurde abfiltriert, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, die vereinigten Filtrate mit Silbernitrat zerlegt, mit Schwefelsäure übersäuert und nach Absetzen des Silberniederschlages dekantiert. Der letztere wurde auf dem Wasserbade einige Zeit mit Silbernitratlösung erwärmt, um etwa mitgefälltes Zinkcyanid zu zerlegen, auf einem gewogenen Filter gesammelt, getrocknet, als Halogensilber gewogen, geglüht und nochmals gewogen, um durch den Gewichtsverlust das vorhandene Cyansilber zu bestimmen.

Die gefällten Schwefelmetalle wurden in Königswasser gelöst, mit etwas Salzsäure und phosphoriger Säure das Quecksilberchlorid als Chlorür gefällt, nach 12stündigem Stehen auf ein gewogenes Filter filtriert, getrocknet (bis 100°) und als Quecksilberchlorür gewogen. Die Resultate waren die folgenden:

a) Sofort ausgeschüttelt:

1. Gefunden: 0.2171 HgS entspricht, da im Filtrate nach dem Einleiten von Kohlensäure etc. durch Silbernitrat kein Niederschlag entstand:
100 % $Hg(CN)_2$.

2. Gefunden: 0.2194 HgCl entspricht 0.2497 AgCN.
" 0.2495 AgHal. " als AgCN 0.2010 Ag.
Gefunden: 0.2011 Ag.
Gefunden: 99.92 % $Hg(CN)_2$.

b) Nach 1 Stunde ausgeschüttelt:

1. Gefunden: 0.2136 HgS entspricht, da im Filtrat nach dem Einleiten von Kohlensäure etc. durch Silbernitrat kein Niederschlag mehr entstand:
100 % $Hg(CN)_2$.

2. Gefunden: 0.2264 HgCl entspricht 0.2576 AgCN.
" 0.2577 AgHal. " als AgCN 0.2077 Ag.
Gefunden: 0.2078 Ag.
Gefunden: 100.03 % $Hg(CN)_2$.

c) Nach 6 Stunden ausgeschüttelt:

1. Gefunden: 0.2183 HgS entspricht analog wie oben
100 % $Hg(CN)_2$.

2. Gefunden: 0.2202 HgCl entspricht 0.2506 AgCN.
" 0.2503 AgHal. " als AgCN 0.2017 Ag.
Gefunden: 0.2019 Ag.
Gefunden: 99.87 % $Hg(CN)_2$.

d) Nach 24 Stunden ausgeschüttelt:

1. Gefunden: 0.2128 HgS entspricht analog wie oben
100 % $Hg(CN)_2$.

2. Gefunden: 0.2256 HgCl entspricht 0.2568 AgCN.
" 0.2566 AgHal. " als AgCN 0.2068 Ag.
Gefunden: 0.2069 Ag.
Gefunden: 99.92 % $Hg(CN)_2$.

Die Berechnung erfolgte vom gefundenen Quecksilberniederschlag aus. Die Zusammenstellung enthält Tabelle V (s. S. 335), aus welcher hervorgeht, dafs durch den Äther nur Quecksilbercyanid ausgeschüttelt worden war.

Tabelle V.

Ausgeschüttelt				Gefundene Prozente $Hg(CN)_2$
Äther	Sofort		I	100.00
„	„		II	99.92
„	Nach	1 Stunde	I	100.00
„	„	1 „	II	100.03
„	„	6 Stunden	I	100.00
„	„	6 „	II	99.87
„	„	24 „	I	100.00
„	„	24 „	II	99.92

4. Quecksilbercyanid mit Kaliumchlorid.

Als Lösungen wurden gebraucht:

Quecksilbercyanid 10.08 g : 1 l
Kaliumchlorid 5.96 g : 1 l.

Gleiche Cubikcentimeteranzahl der beiden Lösungen zusammengebracht entspricht $Hg(CN)_2 2KCl$.

Ausschüttelungen und Analysen wurden genau so ausgeführt, wie bei den Ausschüttelungen von Quecksilberchlorid mit Kaliumcyanid angegeben.

Die Resultate waren die nachstehenden:

a) Sofort ausgeschüttelt:

1. Gefunden: 0.2137 HgS entspricht, da im Filtrate, durch Kohlensäureeinleiten, Zusatz von Silbernitrat etc. kein Niederschlag entstand:
100 % $Hg(CN)_2$.

2. Gefunden: 0.2201 HgCl entspricht 0.2505 AgCN.
„ 0.2507 AgHal „ als AgCN 0.2020 Ag.
Gefunden: 0.2021 Ag.
Gefunden: 100.07 % $Hg(CN)_2$

b) Nach 1 Stunde ausgeschüttelt:

1. Gefunden: 0.2141 HgS entspricht, da im Filtrate nach dem Einleiten von Kohlensäure etc. durch Silbernitrat kein Niederschlag entstand:
100 % $Hg(CN)_2$.

2. Gefunden: 0.2238 HgCl entspricht 0.2547 AgCN.
„ 0.2544 AgHal. „ als AgCN 0.2050 Ag.
Gefunden: 0.2051 Ag.
Gefunden: 99.88 % $Hg(CN)_2$.

c) Nach 6 Stunden ausgeschüttelt:

1. Gefunden: 0.2202 HgS wie oben
100 % $Hg(CN)_2$.
2. Gefunden: 0.2232 HgCl entspricht 0.2540 AgCN.
„ 0.2539 AgHal. „ als AgCN 0.2046 Ag.
Gefunden: 0.2046 Ag.
Gefunden: 99.96 % $Hg(CN)_2$.

d) Nach 24 Stunden ausgeschüttelt:

1. Gefunden: 0.2156 HgS entspricht wie oben
100 % $Hg(CN)_2$.
2. Gefunden: 0.2298 HgCl entspricht 0.2615 AgCN.
„ 0.2616 AgHal. „ als AgCN 0.2108 Ag.
Gefunden: 0.2107 Ag.
Gefunden: 100.04 % $Hg(CN)_2$.

Die Berechnung erfolgte wieder vom gefundenen Quecksilberniederschlag aus. Die Resultate sind in Tabelle VI zusammengestellt, aus der hervorgeht, dafs der Äther aus dem Lösungsgemische abermals nur Quecksilbercyanid entnommen hatte.

Tabelle VI.

Ausgeschüttelt			Gefundene Prozente $Hg(CN)_2$
Äther	Sofort	I	100.00
„	„	II	100.07
„	Nach 1 Stunde	I	100.00
„	„ 1 „	II	99.88
„	„ 6 Stunden	I	100.00
„	„ 6 „	II	99.96
„	„ 24 „	I	100.00
„	„ 24 „	II	100.04

5. Quecksilberbromid mit Kaliumcyanid.

Als Lösungen dienten:

Kaliumcyanid 5.20 g : 1 l

Quecksilberbromid — wurde wieder vor jedem Versuche eine annähernde Menge abgewogen, rasch in der berechneten Cubikcentimeteranzahl obiger Kaliumcyanidlösung gelöst und nach dem Lösen mit der gleichen Cubikcentimeteranzahl Wasser verdünnt.

Die Ausführung der Analysen geschah analog, wie bei den Ausschüttelungen von Quecksilberchlorid-Kaliumcyanid angegeben.

Die Resultate waren:

a) Sofort ausgeschüttelt:

1. Gefunden: 0.2113 HgS entspricht, da im Filtrate nach dem Einleiten von Kohlensäure etc. kein Niederschlag durch Silbernitrat entstand:
100 % $Hg(CN)_2$.

2. Gefunden: 0.2203 HgCl entspricht 0.2507 AgCN.
„ 0.2503 AgHal. „ als AgCN 0.2018 Ag.
Gefunden: 0.2017 Ag.

Gefunden: 99.84 % $Hg(CN)_2$.

b) Nach 1 Stunde ausgeschüttelt:

1. Gefunden: 0.2164 HgS entspricht wie oben
100 % $Hg(CN)_2$.

2. Gefunden: 0.2220 HgCl entspricht 0.2526 AgCN.
„ 0.2527 AgHal. „ als AgCN 0.2036 Ag.
Gefunden: 0.2037 Ag.

Gefunden: 100.04 % $Hg(CN)_2$.

c) Nach 6 Stunden ausgeschüttelt:

1. Gefunden: 0.2196 HgS entspricht wie oben
100 % $Hg(CN)_2$.

2. Gefunden: 0.2244 HgCl entspricht 0.2553 AgCN.
„ 0.2551 AgHal. „ als AgCN 0.2056 Ag.
Gefunden: 0.2058 Ag.

Gefunden: 99.92 % Hg(CN).

d) Nach 24 Stunden ausgeschüttelt:

1. Gefunden: 0.2095 HgS entspricht wie oben
100 % $Hg(CN)_2$.

2. Gefunden: 0.2163 HgCl entspricht 0.2461 AgCN.
„ 0.2460 AgHal. „ als AgCN 0.1982 Ag.
Gefunden: 0.1983 Ag.

Gefunden: 99.96 % $Hg(CN)_2$.

Die Berechnung erfolgte wie bei allen anderen wieder vom Quecksilberchlorür aus. Tabelle VII enthält die Zusammenstellung und geht aus derselben hervor, dafs durch den Äther nur Quecksilbercyanid ausgeschüttelt worden war.

Tabelle VII.

Ausgeschüttelt			Gefundene Prozente $Hg(CN)_2$
Äther	Sofort	I	100.00
„	„	II	99.84
„	Nach 1 Stunde	I	100.00
„	„ 1 „	II	100.04
„	„ 6 Stunden	I	100.00
„	„ 6 „	II	99.92
„	„ 24 „	I	100.00
„	„ 24 „	II	99.96

6. Quecksilbercyanid mit Kaliumbromid.

Als Lösungen dienten:

Quecksilbercyanid 10.08 g : 1 l

Kaliumbromid 9.52 g : 1 l.

Gleiche Cubikcentimeteranzahl der beiden Lösungen zusammengebracht, entspricht $Hg(CN)_2.2KBr$.

Ausschüttelungen und Analysen wurden analog den vorigen ausgeführt.

Die Resultate sind die nachstehenden:

a) Sofort ausgeschüttelt:

1. Gefunden: 0.2134 HgS entspricht, da im Filtrate nach dem Einleiten von Kohlensäure etc. durch Silbernitrat kein Niederschlag entstand:
   100 % $Hg(CN)_2$.
2. Gefunden: 0.2156 HgCl entspricht 0.2453 AgCN.
   „ 0.2454 AgHal. „ als AgCN 0.1978 Ag.
   Gefunden: 0.1979 Ag.
   Gefunden: 100.04 % $Hg(CN)_2$.

b) Nach 1 Stunde ausgeschüttelt:

1. Gefunden: 0.2144 HgS entspricht, da im Filtrate nach dem Einleiten von Kohlensäure etc. durch Silbernitrat kein Niederschlag entstand:
   100 % $Hg(CN)_2$.

2. Gefunden: 0.2212 HgCl entspricht 0.2517 AgCN.
„ 0.2517 AgHal. „ als AgCN 0.2029 Ag.
Gefunden: 0.2029 Ag.
Gefunden: 100 % $Hg(CN)_2$.

c) Nach 6 Stunden ausgeschüttelt:

1. Gefunden: 0.2098 HgS entspricht wie oben
100 % $Hg(CN)_2$.
2. Gefunden: 0.2163 HgCl entspricht 0.2461 AgCN.
„ 0.2458 AgHal. „ als AgCN 0.1981 Ag.
Gefunden: 0.1981 Ag.
Gefunden: 99.87 % $Hg(CN)_2$.

d) Nach 24 Stunden ausgeschüttelt:

1. Gefunden: 0.2201 HgS entspricht wie oben
100 % $Hg(CN)_2$.
2. Gefunden: 0.2184 HgCl entspricht 0.2485 AgCN.
„ 0.2483 AgHal. „ als AgCN 0.2001 Ag.
Gefunden: 0.2001 Ag.
Gefunden: 99.91 % $Hg(CN)_2$.

Die Berechnung geschah auch hier, wie bei den anderen, vom gefundenen Quecksilberniederschlag aus. Tabelle VIII enthält die Zusammenstellung und zeigt zugleich, daſs der Äther aus dem Lösungsgemische nur Quecksilbercyanid aufgenommen hatte.

Tabelle VIII.

Ausgeschüttelt		Gefundene Prozente $Hg(CN)_2$
Äther	Sofort I	100.00
„	„ II	100.04
„	Nach 1 Stunde I	100.00
„	„ 1 „ II	100.00
„	„ 6 Stunden I	100.00
„	„ 6 „ II	99.87
„	„ 24 „ I	100.00
„	„ 24 „ II	99.91

Quantitative Ausschüttelung.

Auch mit einem Lösungsgemische von Quecksilberchlorid und Kaliumcyanid wurde aus den schon oben angegebenen Gründen eine

quantitative Ausschüttelung ausgeführt, welche nachstehende Resultate lieferte:

Angewandt wurden je 50 ccm der bei den Ausschüttelungen von Quecksilberchloridcyankalium beschriebenen Lösungen. Dieselben enthielten:

0.5420 g $HgCl_2$, entspricht 0.5040 g $Hg(CN)_2$.

1. Ausschüttelung:

Gefunden: 0.2248 HgCl entspricht		0.2557 AgCN.
„ 0.2554 AgHal. „ als AgCN		0.2059 Ag.
	Gefunden:	0.2058 Ag.
Daraus berechnet:	„	99.88 % $Hg(CN)_2$.
Gefunden: 0.2248 HgCl entspricht 0.2405 $Hg(CN)_2$		=47.70 % $Hg(CN)_2$.

2. Ausschüttelung:

Gefunden: 0.2134 HgCl entspricht		0.2427 AgCN.
„ 0.2428 AgHal. „ als AgCN		0.1957 Ag.
	Gefunden:	0.1958 Ag.
Daraus berechnet:	„	100.04 % $Hg(CN)_2$.
Gefunden: 0.2134 HgCl entspricht 0.2283 $Hg(CN)_2$		= 45.30 % $Hg(CN)_2$.

3. Ausschüttelung:

Gefunden: 0.0263 HgCl entspricht		0.0299 AgCN.
„ 0.0301 AgHal. „ als AgCN		0.0243 Ag.
	Gefunden:	0.0243 Ag.
Daraus berechnet:	„	100.66 % $Hg(CN)_2$.
Gefunden: 0.0263 HgCl entspricht 0.0282 $Hg(CN)_2$		= 5.60 % $Hg(CN)_2$.

4. Ausschüttelung: unwägbar.

Die Zusammenstellung ergiebt:

1. Ausschüttelung.	Gefunden:	0.2405 g	$Hg(CN)_2$	= 47.70 % $Hg(CN)_2$.
2. „	„	0.2134 g	„	= 45.30 % „
3. „	„	0.0282 g	„	= 5.60 % „
				98.60 % $Hg(CN)_2$.

Analog sämtlichen übrigen Berechnungen ist auch bei diesen vom gefundenen Quecksilberniederschlag aus gerechnet.

Die vorliegenden Zahlen sind für eine quantitative Ätherausschüttelung genügend, um zu beweisen, dafs in dem Lösungsgemische nur Quecksilbercyanid vorhanden war.

Versuchsweise wurden auch mit Quecksilberjodid analoge Ausschüttelungen ausgeführt, welche nachstehende Resultate ergaben:

1. Quecksilberjodid mit Kaliumchlorid.

Als Lösungen dienten:
Kaliumchlorid 5.96 g : 1 l
Quecksilberjodid 18.16 g mit Hilfe von
Kaliumjodid 21.28 g : 1 l Wasser gelöst.

a) Sofort ausgeschüttelt:

Beim Verdampfen des Ätherauszuges über Wasser schied sich gelbes Quecksilberjodid ab, von welchem nach dem Erkalten abfiltriert wurde. Im Filtrate war durch Schwefelwasserstoff kaum Bräunung wahrzunehmen.

b) Nach 24 Stunden ausgeschüttelt:

Dasselbe Resultat wie bei a.

Durch den Äther war also dem Lösungsgemische in beiden Fällen nur Quecksilberjodid entnommen worden.

2. Quecksilberjodid mit Kaliumbromid.

Als Lösungen dienten:
Kaliumbromid 9.52 g : 1 l
Quecksilberjodid wie oben.

Zwei analog den obigen unter a und b ausgeführte Ausschüttelungen ergaben die gleichen Resultate wie oben.

Durch den Äther war also den Lösungsgemischen in beiden Fällen wieder nur Quecksilberjodid entnommen.

3. Quecksilberjodid mit Kaliumcyanid.

Als Lösungen dienten:
Kaliumcyanid 6.5 g : 1 l
Quecksilberjodid wie oben.

Die Ausführung der Analysen geschah wie früher angegeben; beim Verdunsten des Äthers schied sich nämlich nichts ab, sondern das ausgeschüttelte Quecksilbersalz löste sich leicht im unter dem Äther befindlichen Wasser.

a) Sofort ausgeschüttelt:

Gefunden: 0.1082 HgCl.
Entsprechend: 0.1231 AgCN.
Gefunden: 0.1229 AgHal.; berechnet als AgCN = 0.0990 Ag.
Gefunden: 0.0990 Ag.

Gefunden: 99.83 % $Hg(CN)_2$.

b) Nach 24 Stunden ausgeschüttelt:

Gefunden: 0.1119 HgCl.
Entsprechend: 0.1274 AgCN.
Gefunden: 0.1272 AgHal.; berechnet als AgCN = 0.1025 Ag.
Gefunden: 0.1026 Ag.

Gefunden: 99.85 % $Hg(CN)_2$.

Bei diesen Ausschüttelungen war also durch den Äther nur Quecksilbercyanid dem Lösungsgemische entnommen worden analog den Ausschüttelungen von Quecksilberchlorid, resp. -bromid mit Kaliumcyanid.

„Aus all diesen Resultaten geht hervor, daſs beim Zusammenbringen der Lösungen von 1 Quecksilberchlorid mit 2 Kaliumbromid vollständige Umsetzung zu 1 Quecksilberbromid und 2 Kaliumchlorid stattfindet, wohl infolge der gröſseren Verwandtschaft des Kaliums zum Chlor. Infolgedessen erleidet eine Lösung von 1 Quecksilberbromid mit 2 Kaliumchlorid keine Veränderung — in jedem der beiden Lösungsgemische ist nur Quecksilberbromid vorhanden. Dasselbe gilt mutatis mutandis für Lösungen von 1 Quecksilberchlorid mit 2 Cyankalium und 1 Quecksilberbromid mit 2 Cyankalium, während in Lösungen von 1 Quecksilbercyanid mit 2 Kaliumchlorid resp. 2 Kaliumbromid das Quecksilbercyanid als solches bestehen bleibt, infolge der gröſseren Verwandtschaft des Chlors resp. Broms zum Kalium. Die Umsetzung findet ferner sofort statt; wäre dies nicht der Fall, so müſste sich im Äther neben der einen Quecksilberverbindung auch die andere finden (entsprechend dem Verteilungskoëffizienten)."

Die erhaltenen Resultate finden eine Erklärung auch in der Wärmetönung, welche folgende Zahlen ergiebt:

	$2KBr + HgCl_2$	=	$2KCl + HgBr_2$ . . .	+ 57 K.
	1902 + 532	=	2086 + 405 . . .	
Sa.	2434	=	2491	− 57
	$2KCN + HgCl_2$	=	$2KCl + Hg(CN)_2$ . .	+437 K.
	1306 + 532	=	2086 + 189 . . .	
Sa.	1838	=	2275	−437

$2KCN + HgBr_2 = 2KBr + Hg(CN)_2$ . . .		+380 K.
1306 + 405 = 1902 + 189 . . .		
Sa. 1711 = 2091	−380	
$2KCl + HgJ_2 = 2KJ + HgCl_2$ . . .		−195 K.
2086 + 243 = 1602 + 532 . . .		
Sa. 2329 = 2134	+195	
$2KBr + HgJ_2 = 2KJ + HgBr_2$ . . .		−138 K.
1902 + 243 = 1602 + 405 . . .		
Sa. 2145 = 2007	+138	
$2KCN + HgJ_2 = 2KJ + Hg(CN)_2$ . . .		+242 K.
1306 + 243 = 1602 + 189 . . .		
Sa. 1549 = 1791	−242.	

Die angegebenen Werte beziehen sich auf die Bildung der Stoffe aus den Elementen.

In den Fällen, in denen durch die Umsetzung Wärme frei wird, findet diese Umsetzung statt, in denen Wärme zur Umsetzung verbraucht würde, nicht.

II. Salze.

Wie schon eingangs erwähnt, wurden auch die Doppelsalze, welche den bei den Ausschüttelungen verwendeten Lösungsgemischen entsprechen, dargestellt, um in ihnen ebenfalls das Verhältnis der vorhandenen Quecksilbersalze festzustellen. Zu diesem Behufe wurden ca. 1 %ige Lösungen verwendet, um annähernde Gleichheit der Konzentration mit den geschilderten Ausschüttelungen zu haben. und sonst analog wie dort verfahren. Die Ausführung der Analysen der Salze ist bei diesen angegeben.

1. $HgCl_2 . 2KBr$.

Eine abgewogene Menge Kaliumbromid wurde in wenig Wasser gelöst, die berechnete Menge Quecksilberchlorid zugesetzt, durch Asbest filtriert und bei gelinder Wärme verdampft. Bei genügender Konzentration scheiden sich beim Erkalten 2—3 cm lange, seidenglänzende Nadeln aus, die sich beim Lösen in Wasser (durch Abscheidung von Quecksilberbromid) momentan zersetzen, beim Umschütteln, Erwärmen oder Zusatz von mehr Wasser sich dann klar lösen.

Die Analyse dieses Salzes wurde so ausgeführt, dafs eine gewogene Menge in viel Wasser gelöst, mit Schwefelsäure schwach angesäuert, mit Schwefelwasserstoff gefällt, und Ferrisulfat zur Zerstörung des Schwefelwasserstoffes zugesetzt wurde. In dem vom Schwefel befreiten Filtrate wurde das Halogen durch Silbernitrat gefällt, wie schon oben angegeben, dafs überschüssige Silber sowie das Eisen entfernt, das Filtrat eingedampft und das Kalium als Sulfat geglüht und gewogen.

Es wurden folgende Resultate erhalten:

1. Angewandt: 1.4096 g Salz.

Gefunden:	0.6427 HgS	entspricht	0.5541 Hg	=	39.30 % Hg.
„	1.8373 AgHal.				
	=1.0419 AgBr	„	0.4434 Br	=	31.42 „ Br.
	0.7955 AgCl	„	0.1968 Cl	=	13.96 „ Cl.
„	0.4760 K_2SO_4	„	0.2134 K	=	15.14 „ K.

2. Angewandt: 0.9221 g Salz.

Gefunden:	0.4195 HgS	entspricht	0.3616 Hg	=	39.21 % Hg.
„	1.1985 AgHal.				
	=0.6798 AgBr	„	0.2893 Br	=	31.37 „ Br.
	0.5185 AgCl	„	0.1283 Cl	=	13.92 „ Cl.
„	0.3145 K_2SO_4	„	0.1410 K	=	15.29 „ K.

Der Vergleich der gefundenen mit den für die Formel $HgCl_2 2KBr$ berechneten Prozentzahlen ergiebt:

	Gefunden: 1.	Berechnet:	Gefunden: 2.
Hg	39.30 %	39.29 %	39.21 %
K	15.14 „	15.32 „	15.29 „
Br	31.42 „	31.43 „	31.37 „
Cl	13.96 „	13.94 „	13.92 „
	99.82 %	99.98 %	99.79 %

Das dargestellte Salz entspricht somit der Formel $HgCl_2Br_2K_2$.

3. Ausschüttelungen der wässerigen Salzlösung mit Äther.

a) Gefunden: 0.2475 HgS entspricht 0.4009 AgBr.
Gefunden: 0.4001 AgHal.
Daraus berechnet: 0.79 % $HgCl_2$.
99.20 „ $HgBr_2$.

b) Gefunden: 0.2350 HgS entspricht 0.3807 AgBr.
Gefunden: 0.3798 AgHal.
Daraus berechnet: 0.74 % $HgCl_2$.
99.25 „ $HgBr_2$.

Die Prozentzahlen sind wieder vom gefundenen Quecksilbersulfid aus berechnet, und stellen sich die Werte für Quecksilberchlorid hier etwas höher als bei den analogen Ausschüttelungen der Lösungen. Da diese vermeintliche Quecksilberchloridmenge wieder durch Differenzrechnung gefunden wurde, so darf dies nicht Wunder nehmen, die zur Wägung gelangende Quecksilbersulfidmenge war nur etwa halb so grofs als die bei den entsprechenden Lösungsausschüttelungen. Dadurch wird natürlich ein gleich grofser Analysenfehler verdoppelt und erscheint hier als die doppelte Menge Quecksilberchlorid, was auch mit den früher gefundenen Zahlen annähernd übereinstimmt. Auch diese Differenzen liegen deshalb noch innerhalb der Fehlergrenze und ergeben sich bei Berechnung vom gefundenen Silberniederschlag aus folgende Zahlen:

1. Ausschüttelung. Gefunden: 99.79 % $HgBr_2$.
2. „ „ 99.70 „ „

In der vorliegenden Doppelverbindung ist daher nur $HgBr_2$ neben KCl vorhanden.

2. $HgBr_2.2KCl$.

Die Darstellung geschah analog derjenigen des Doppelsalzes $HgCl_2$ mit 2KBr. Es wurden unter den gleichen Umständen seidenglänzende, 2—3 cm lange Nadeln erhalten, die denjenigen aus den Komponenten $HgCl_2$ und 2KBr vollständig glichen, auch in Bezug auf Löslichkeit und Zersetzung durch Wasser.

Ausschüttelungen und Analysen wurden gleichfalls analog dem Doppelsalze aus $HgCl_2$ und 2KBr ausgeführt.

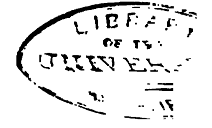
Die Resultate sind nachstehende:

1. Angewandt: 1.0121 g Salz.

Gefunden:	0.4605	HgS	entspricht	0.3970	Hg	= 39.22 %	Hg.
„	1.3159	AgHal.					
	=0.7463	AgBr	„	0.3176	Br	= 31.38 „	Br.
	0.5695	AgCl	„	0.1409	Cl	= 13.92 „	Cl.
„	0.3453	K_2SO_4	„	0.1548	K	= 15.29 „	K.

2. Angewandt: 0.8126 g Salz.

Gefunden:	0.3696	HgS	entspricht	0.3187	Hg	= 39.22 %	Hg.
„	1.0562	AgHal.					
	=0.5990	AgBr	„	0.2550	Br	= 31.38 „	Br.
	0.4572	AgCl	„	0.1131	Cl	= 13.92 „	Cl.
	0.2772	K_2SO_4	„	0.1243	K	= 15.29 „	K.



Der Vergleich der gefundenen mit den für die Formel $HgBr_2.2KCl$ berechneten Prozentzahlen ergiebt:

	Gefunden: 1.	Berechnet:	Gefunden: 2.
Hg	39.22 %	39.29 %	39.22 %
K	15.29 „	15.32 „	15.29 „
Br	31.38 „	31.43 „	31.38 „
Cl	13.92 „	13.94 „	13.92 „
	99.81 %	99.98 %	99.81 %

Das erhaltene Salz entspricht somit der Formel $HgBr_2Cl_2K_2$.

3. Ausschüttelungen der wässerigen Salzlösungen mit Äther.

a) Gefunden: 0.1961 HgS entspricht 0.3177 AgBr.
Gefunden: 0.3171 AgHal.
Daraus berechnet: 0.59 % $HgCl_2$.
99.40 „ $HgBr_2$.

b) Gefunden: 0.2114 HgS entspricht 0.3425 AgBr.
Gefunden: 0.3416 AgHal.
Daraus berechnet: 0.82 % $HgCl_2$.
99.17 „ $HgBr_2$.

Bezüglich der Berechnung und Fehlergrenze gilt das beim Doppelsalze aus den Komponenten $HgCl_2$ und KBr Gesagte. Die analogen Zahlen der Berechnung vom Silberniederschlage aus sind:

1. Ausschüttelung. Gefunden: 99.79 % $HgBr_2$.
2. „ „ 99.76 „ „

Es ist daher in diesem Doppelsalze ebenfalls nur $HgBr_2$ neben KCl vorhanden.

Daraus folgt, dafs die beiden Salze $HgCl_2.2KBr$ und $HgBr_2.2KCl$ identisch sind.

3. $HgCl_2.2KCN$.

Eine abgewogene Menge Kaliumcyanid wurde in wenig Wasser gelöst, die berechnete Menge Quecksilbercyanid zugegeben, durch Asbest filtriert, vorsichtig eingedampft und auf dem erkaltenden Wasserbade erkalten gelassen. (Bei rascher Abkühlung scheidet sich gerne eine Doppelverbindung mit nur 1 Kaliumhaloid ab).

Das erhaltene Salz krystallisierte in glänzend weifsen Schuppen und ist in Wasser klar und leicht löslich.

Die Analysen wurden wie diejenigen bei den korrespondierenden Lösungen ausgeführt, im Filtrate des Silberniederschlages das überschüssige Silber und Zink entfernt, und das Kalium auf bekannte Weise als Sulfat bestimmt.

Ferner wurden mit dem Salze Stickstoffanalysen auf volumetrischem Wege ausgeführt.

Die Ausschüttelungen sind analog den bisherigen.

A. Stickstoffbestimmungen.

1. Angewandt: 0.4268 g Salz.
Erhalten: 26.2 ccm N.
Barometerstand: 746 mm.
Temperatur: 15° C.
Gefunden: 0.0300 g N.
Berechnet: 0.0298 g N.

2. Angewandt: 0.4697 g Salz.
Erhalten: 28.6 ccm N.
Barometerstand: 746 mm.
Temperatur: 15° C.
Gefunden: 0.0328 g N.
Berechnet: 0.0326 g N.

Gefunden: 1.	Berechnet:	Gefunden: 2.
7.03 % N.	6.98 % N.	6.99 % N.

B. Analysen des Salzes.

1. Angewandt: 0.8566 g Salz.

Gefunden: 0.5024 HgCl entspricht 0.4267 Hg = 49.81 % Hg.
" 1.1834 AgHal.
Nach dem Glühen: 1.0724 AgCl + Ag.
Daraus berechnet: 0.6119 AgCl entspricht 0.1514 Cl = 17.67 % Cl und 0.4605 Ag.
0.5717 AgCN " 0.1109 CN = 12.92 % CN.
Gefunden: 0.3712 K_2SO_4 " 0.1664 K = 19.42 % K.

2. Angewandt: 1.1126 g Salz.

Gefunden: 0.6526 HgCl entspricht 0.5543 Hg = 49.82 % Hg.
" 1.5381 AgHal.
Nach dem Glühen 1.3941 AgCl + Ag.
Daraus berechnet: 0.7955 AgCl entspricht 0.1968 Cl = 17.68 % Cl und 0.5985 Ag.
0.7426 AgCN " 0.1441 CN = 12.94 % CN.
Gefunden: 0.4796 K_2SO_4 " 0.2150 K = 19.31 % K.

Der Vergleich der gefundenen mit den für die Formel $HgCl_2.2KCN$ berechneten Prozentzahlen ergiebt:

	Gefunden: 1.	Berechnet:	Gefunden: 2.
Hg	49.81 %	49.87 %	49.82 %
K	19.42 "	19.45 "	19.31 "
Cl	17.67 "	17.70 "	17.68 "
CN	12.92 "	12.96 "	12.94 "
	99.82 %	99.98 %	99.75 %

Das dargestellte Salz entspricht somit der Formel $Hg.Cl_2.(CN)_2.K_2$.

C. Ausschüttelungen der Lösung des Salzes in Wasser.

1. Gefunden: 0.2103 HgCl entspricht 0.2393 AgCN.
„ 0.2398 HgHal. „ als AgCN 0.1929 Ag.
Gefunden: 0.1928 Ag.
Gefunden: 100.21 % $Hg(CN)_2$.
2. Gefunden: 0.2053 HgS entspricht, da im Filtrate nach dem Einleiten von Kohlensäure etc. durch Silbernitrat kein Niederschlag entstand:
100 % $Hg(CN)_2$.

Im vorliegenden Salze ist daher nur $Hg(CN)_2$ neben KCl enthalten.

4. $Hg(CN)_2.2KCl$.

Dieses Salz wurde analog dem vorigen dargestellt.

Es bildet ebenfalls weifse, glänzende Schuppen, in Wasser klar und leicht löslich.

Die Ausschüttelungen, sowie Ausführung der Analysen erfolgten genau wie bei $HgCl_2.2KCN$ angegebon. Auch wurden Stickstoffbestimmungen gemacht.

Die Resultate sind nachstehende:

A. Stickstoffbestimmungen.

1.	2.
Angewandt: 0.4354 g Salz.	Angewandt: 0.3623 g Salz.
Erhalten: 26.8 ccm N.	Erhalten: 22.2 ccm N.
Barometerstand: 746 mm.	Barometerstand: 746 mm.
Temperatur: 15° C.	Temperatur: 15° C.
Gefunden: 0.0308 g N.	Gefunden: 0.0254 g N.
Berechnet: 0.0304 g N.	Berechnet: 0.0253 g N.

Gefunden: 1.	Berechnet:	Gefunden: 2.
7.07 % N	6.98 %	7.01 % N.

B. Analysen des Salzes.

1. Angewandt: 1.2531 g Salz.

Gefunden: 0.7351 HgCl entspricht 0.6243 Hg = 49.82 % Hg.
„ 1.7321 AgHal.
Nach dem Glühen 1.5694 AgCl + Ag.
Daraus berechnet: 0.8957 AgCl entspricht 0.2216 Cl = 17.69 % Cl und 0.6741 Ag.
0.8364 AgCN „ 0.1623 CN = 12.95 % CN.
Gefunden: 0.5403 K_2SO_4 „ 0.2422 K = 19.33 % K.

2. Angewandt: 0.9623 g Salz.

Gefunden: 0.5645 HgCl entspricht 0.4794 Hg = 49.82 % Hg.
„ 1.3296 AgHal.
Nach dem Glühen 1.2051 AgCl + Ag.
Daraus berechnet: 0.6875 AgCl entspricht 0.1701 Cl = 17.67 % Cl und
0.5175 Ag.
0.6421 AgCN „ 0.1246 CN = 12.94 % CN.
Gefunden: 0.4169 K_2SO_4 „ 0.1869 K = 19.42 % K.

Der Vergleich der gefundenen mit den für die Formel $Hg(CN)_2.2KCl$ berechneten Prozentzahlen ergiebt:

	Gefunden: 1.	Berechnet:	Gefunden: 2.
Hg	49.82 %	49.87 %	49.82 %
K	19. 3 „	19.45 „	19.42 „
Cl	17 69 „	17.70 „	17.67 „
CN	12.95 „	12.96 „	12.94 „
	99.79 %	99.98 %	99.85 %

Das dargestellte Salz entspricht somit der Formel
$Hg(CN)_2.2KCl$.

C. Ausschüttelungen der wässerigen Lösung des Salzes.

1. Gefunden: 0.2241 HgCl entspricht 0.2550 AgCN.
„ 0.2547 AgHal „ als AgCN 0.2053 Ag.
Gefunden: 0.2052 Ag.
Gefunden: 99.92 % $Hg(CN)_2$.
2. Gefunden: 0.2034 HgS entspricht wie bei den vorigen
100 % $Hg(CN)_2$.

Im vorliegenden Salze ist daher wieder nur $Hg(CN)_2$ neben KCl enthalten; daraus folgt, dafs die beiden Salze $HgCl_2.2KCN$ und $Hg(CN)_2.2KCl$ identisch sind.

5. $HgBr_2.2KCN$.

Die Herstellung dieser Doppelverbindung erfolgte analog den schon geschilderten Quecksilberdoppelsalzen.

Das Salz stellt weifse, glänzende Schuppen dar, im Wasser klar und leicht löslich.

Analysen, Stickstoffbestimmungen und Ausschüttelungen wurden analog wie bei dem Doppelsalze $HgCl_2.2KCN$ ausgeführt.

Die Resultate waren:

A. Stickstoffbestimmungen.

1.	2.
Angewandt: 0.5075 g Salz.	Angewandt: 0.4112 g Salz.
Erhalten: 25.4 ccm N.	Erhalten: 20.6 ccm N.
Barometerstand: 738 mm.	Barometerstand: 738 mm.
Temperatur: 12° C.	Temperatur: 12° C.
Gefunden: 0.0292 g N.	Gefunden: 0.0237 g N.
Berechnet: 0.0290 g N.	Berechnet: 0.0235 g N.

Gefunden: 1.	Berechnet:	Gefunden: 2.
5.75 % N.	5.71 % N.	5.76 % N.

B. Analysen des Salzes.

1. Angewandt: 0.8561 g Salz.

Gefunden:	0.4109 HgCl entspricht	0.3490 Hg	= 40.76 % Hg.
„	1.1255 AgHal.		
	Nach dem Glühen	1.0346 AgBr+Ag.	
Daraus berechnet:	0.6570 AgBr entspricht	0.2796 Br	= 32.65 % Br und
		0.3776 Ag.	
	0.3013 AgCN „	0.0909 CN	= 10.61 % CN.
Gefunden:	0.3033 K_2SO_4 „	0.1351 K	= 15.78 % K.

2. Angewandt: 1.1252 g Salz.

Gefunden:	0.5402 HgCl entspricht	0.4588 Hg	= 40.77 % Hg.
„	1.4775 AgHal.		
	Nach dem Glühen	1.3579 AgBr+Ag.	
Daraus berechnet:	0.8627 AgBr entspricht	0.3671 Br	= 32.62 % Br und
		0.4953 Ag.	
	0.6148 AgCN „	0.1193 CN	= 10.60 % CN.
Gefunden:	0.3991 K_2SO_4 „	0.1789 K	= 15.89 % K.

Der Vergleich der gefundenen mit den für die Formel $HgBr_2.2KCN$ berechneten Prozentzahlen ergiebt:

Hg	40.76 %	40.81 %	40.77 %
K	15.78 „	15.91 „	15.89 „
Br	32 65 „	32.65 „	32.62 „
CN	10.61 „	10.61 „	10.60 „
	99.80 %	99.98 %	99.88 %

Das dargestellte Doppelsalz entspricht somit der Formel $HgBr_2(CN)_2K_2$.

C. Ausschüttelungen der wässerigen Lösung des Salzes.

1. Gefunden: 0.2059 HgCl entspricht 0.2342 AgCN.
„ 0.2347 HgHal. „ als AgCN 0.1891 Ag.
Gefunden: 0.1892 Ag.
Gefunden: 100.21 % $Hg(CN)_2$.
2. Gefunden: 0.2101 HgS entspricht wie bei den übrigen
100 % $Hg(CN)_2$.

Im vorliegenden Doppelsalze ist daher nur $Hg(CN)_2$ neben KBr vorhanden.

6. $Hg(CN)_2.2KBr$.

Das Salz wurde analog den übrigen Doppelverbindungen dargestellt.

Es bildet weifse, glänzende, dem vorigen ganz ähnliche Blättchen, im Wasser klar und leicht löslich.

Ausschüttelungen, Analysen und Stickstoffbestimmungen wie beim vorigen ausgeführt.

A. Stickstoffbestimmungen.

1.	2.
Angewandt: 0.5250 g Salz.	Angewandt: 0.4900 g Salz.
Erhalten: 26.8 ccm N.	Erhalten: 24.4 ccm N.
Barometerstand: 748 mm.	Barometerstand: 748 mm.
Temperatur: 15° C.	Temperatur: 15° C.
Gefunden: 0.0308 g N.	Gefunden: 0.0281 g N.
Berechnet: 0.0300 g N.	Berechnet: 0.0280 g N.

Gefunden: 1.	Berechnet:	Gefunden: 2.
5.86 % N.	5.71 % N.	5.71 % N.

B. Analysen des Salzes.

1. Angewandt: 0.5224 g Salz.

Gefunden:	0.2505 HgCl	entspricht	0.2128 Hg	=	40.73 % Hg.
„	0.6054 AgHal.				
	Nach dem Glühen		0.5500 AgBr+Ag.		
Daraus berechnet:	0.3199 AgBr	entspricht	0.1702 Br	=	32.59 % Br und
			0.2301 Ag.		
	0.2855 AgCN	„	0.0554 CN	=	10.61 % CN.
Gefunden:	0.1849 K_2SO_4	„	0.0829 K	=	15.76 % K.

2. Angewandt: 1.0525 g Salz.

Gefunden:	0.5056 HgCl	entspricht	0.4294 Hg	=	40.73 % Hg.
„	1.3418 AgHal.				
	Nach dem Glühen		1.2301 AgBr+Ag.		

Daraus berechnet: 0.8072 AgBr entspricht 0.3435 Br = 32.59 % Br und
0.4229 Ag.
0.5346 AgCN „ 0.1117 CN = 10.61 % CN.
Gefunden: 0.3734 K_2SO_4 „ 0.1674 K = 15.76 % K.

Der Vergleich der gefundenen mit den für die Formel $Hg(CN)_2.2KBr$ berechneten Prozentzahlen ergiebt:

	Gefunden: 1.	Berechnet:	Gefunden: 2.
Hg	40.73 %	40.81 %	40.79 %
K	15.76 „	15.91 „	15.90 „
Br	32.59 „	32.65 „	32.63 „
CN	10.61 „	10.61 „	10.61 „
	99.69 %	99.98 %	99.93 %

Die vorliegende Doppelverbindung entspricht sonach der Formel
$Hg(CN)_2Br_2.K_2$.

C. Ausschüttelungen der wässerigen Lösung des Salzes.

1. Gefunden: 0.2059 HgCl entspricht 0.2342 AgCN.
„ 0.2346 AgHal. „ als AgCN 0.1890 Ag.
Gefunden: 0.1891 Ag.
Gefunden: 100.10 % $Hg(CN)_2$.
2. Gefunden: 0.2101 HgS entspricht wie bei den vorigen
100 % $Hg(CN)_2$.

Das erhaltene Salz enthält somit ebenfalls nur $Hg(CN)_2$ neben KBr und folgt daraus, dafs auch die beiden Salze $HgBr_2.2KCN$ und $Hg(CN)_2.2KBr$ identisch sind.

Von Werner wurde in seiner Abhandlung „Konstitution anorganischer Verbindungen“[1] die Konstitution für verschiedene Quecksilberhaloidverbindungen nach Formel $Hg\left.\begin{matrix}X_2\\Y_2\end{matrix}\right\} M_2$ aufgestellt, wo X und Y Halogene, M ein Metall vorstellt. Analog dieser müfsten die im Vorstehenden beschriebenen Doppelverbindungen folgende Konstitutionsformeln besitzen:

$$Hg\left.\begin{matrix}Cl_2\\Br_2\end{matrix}\right\} K_2,\qquad Hg\left.\begin{matrix}Cl_2\\(CN)_2\end{matrix}\right\} K_2,\qquad Hg\left.\begin{matrix}Br_2\\(CN)_2\end{matrix}\right\} K_2.$$

Ein Versuch, aus der Leitfähigkeit der Doppelverbindungen auf deren Konstitution Schlüsse zu ziehen, scheiterte daran, dafs die

[1] *Diese Zeitschr.* 1893 und folgende.

Kaliumhaloide gute Elektrolyte sind, die Quecksilberverbindungen dagegen schwer dissoziieren. Ein Zerfall der Verbindungen, wie er nach obigen Konstitutionsformeln vermutet werden sollte, tritt deshalb bei den zur Leitfähigkeit angewandten Verdünnungen nicht ein und wurden aus diesem Grunde kaum höhere Werte aus den Doppelsalzen erhalten, als aus den Lösungen der Kaliumhaloide allein.

Einige der erhaltenen Zahlen zeigt Tabelle IX. Die angegebenen Doppelverbindungen $Hg{Cl_2 \atop Br_2}\Big\} K_2$ und $Hg{Cl_2 \atop (CN)_2}\Big\} K_2$ sind aus den Komponenten $HgCl_2$ und KBr, sowie $HgCl_2$ und KCN dargestellt.

Tabelle IX.

V (i. l.)	2KCl	$Hg{Cl_2 \atop Br_2}\Big\} K_2$	$Hg{Cl_2 \atop (CN)_2}\Big\} K_2$
20	212	219	216
40	225	230	228
80	240	244	241
160	251	256	253
320	285	293	288
640	284	292.5	288

Würzburg, Technologisches Institut der Universität.

Über die Nichtexistenz der kolloïdalen Wolframsäure.

Von

A. Sabanejeff.

Die kolloïdale Wolframsäure wurde unter anderen kolloïdalen Säuren von Graham[1] im Jahre 1864 beschrieben und seit jener Zeit nicht näher untersucht. Zwar waren einige von ihren physischen Eigenschaften, wie die Temperaturerniedrigung der Wasserlösungen[2] und ihre Dampftension[3] bestimmt, doch wurde jedenfalls die untersuchte Substanz nach Graham's Angaben erhalten. Da aufserdem die Erhaltungsmethode und die Eigenschaften der kolloïdalen Wolframsäure bei Graham nur ganz kurz angegeben sind, erlaube ich mir dieselben wörtlich anzuführen:

„Die Dunkelheit, welche so lange über der Wolframsäure geschwebt hat, ist durch eine Untersuchung mit dem Dialysator beseitigt. Sie ist in der That ein bemerkenswertes Kolloïd, von welchem bisher allein die pektöse Form bekannt war. Flüssige Wolframsäure wird bereitet, indem man verdünnte Chlorwasserstoffsäure vorsichtig zu einer 5%igen Lösung von wolframsaurem Natron fügt, um das Alkali zu neutralisieren und die erhaltene Flüssigkeit dann auf einen Dialysator bringt. In Zwischenräumen von drei Tagen ist die Säure rein, alle Salze haben gänzlich diffundiert und der Verlust beträgt ca. 20% der angewendeten Substanz.

„Es ist bemerkenswert, dafs die gereinigte Säure sogar beim Sieden weder durch Säuren, Salze, noch Alkohol pektisiert wird. Zur Trockne eingedampft, bildet sie glasige Blättchen, wie Gummi oder Gelatine, welche zuweilen so fest an der Oberfläche der Abdampfschale haften, dafs sie Teile derselben abreifsen. Sie kann

---

[1] Graham, *Proc. Roy. Soc. London* **13**, 340.

[2] Sabanejeff, *Journ. R.* **21**, 1.

[3] Tamman, *Mem. d'Acad. Petersburg* **35**, No. 9.

bis zu 200° C. erhitzt werden, ohne ihre Löslichkeit zu verlieren oder in den pektösen Zustand überzugehen; aber hei einer Temperatur nahe der Rotglut erleidet sie eine molekulare Veränderung, in dem sie zugleich 2.42% Wasser verliert. Fügt man Wasser zur unveränderten Wolframsäure zu, so wird sie kleistrig und adhäriert wie Gummi; sie bildet mit ungefähr einem Viertel ihres Gewichts Wasser eine Flüssigkeit, welche so dick ist, dafs Glas darauf schwimmt; die Lösung braust mit kohlensaurem Natron auf und zeigt eine bemerkenswerte Affinität zu der Kiesel- und Molybdänsäure. Der Geschmack von Wolframsäure in wässeriger Lösung ist weder metallisch noch sauer, er ist vielmehr bitter und adstringierend. Lösungen von Wolframsäure, welche 5, 20, 50, 66.5 und 79.8% trockener Säure enthalten, besitzen bei 19° die folgenden Dichtigkeiten: 1.0475, 1.2168, 1.8001, 2.396 und 3.243. Im Vakuum eingedampft ist flüssige Wolframsäure farblos, aber an der Luft wird sie grünlich, augenscheinlich durch die desoxydierende Wirkung organischer Materie. Flüssige Kieselsäure wird am Pektisieren gehindert, wenn sie mit Wolframsäure gemischt ist, ein Umstand, der wahrscheinlich mit der Bildung der Doppelverbindungen dieser beiden Säuren zusammenhängt, welche MARIGNAC neuerdings nachgewiesen hat."

Diese Substanz wurde von mir mehrmals nach den Angaben von GRAHAM mittels Dialyse einer 5%igen Lösung des normalen wolframsauren Natrons nach Hinzufügen der Salzsäure bis auf eine schwach saure Reaktion erhalten und zeigte alle angegebenen Eigenschaften, d. h. hatte dieselbe Form, haftete zuweilen sehr fest an der Oberfläche des Glases oder der Porzellanschale, war in den konzentrirten Lösungen und im trockenen Zustande gefärbt, verlor nicht nach der Erhitzung auf 200° ihre Löslichkeit in Wasser und verlor nach der Erhitzung bis auf Rotglut 2.57% (GRAHAM 2.42%) ihres Gewichtes und löste sich nachdem nicht mehr in Wasser auf; sie hatte einen adstringierenden Geschmack, schwach saure Reaktion u. s. w. Aufserdem wurden von mir einige Verschiedenheiten bemerkt: die Farbe war in den meisten Fällen bläulich, aber nicht grün; die Ausbeute viel kleiner, es wird mittels Dialyse nicht 20% Substanz verloren, sondern es bleibt ungefähr 20—23% des genommenen wolframsauren Salzes zurück; beim Sieden mit verdünnten Säuren ergiebt sich zwar keine Fällung, doch geben konzentrierte Säuren nach einiger Zeit den gelben Niederschlag des Hydrates von Wolframsäure. Ungeachtet dieser kleinen Abweichungen war das

erhaltene Präparat unzweifelhaft identisch mit der kolloidalen, von GRAHAM beschriebenen Wolframsäure.

Bemerkenswert ist es, dafs man das wolframsaure Natron bis auf eine schwach saure Reaktion mit der Salzsäure neutralisieren soll, da man nach einer streng amphoteren Reaktion mittels Dialyse keine amorphe, sondern eine krystallinische Substanz erhält, die sich als parawolframsaures Salz erweist. Nach einem stärkeren Zusatz von Säure bildet sich nach Verlauf von einiger Zeit auf dem Dialysator ein weifser, unlöslicher Niederschlag. Wenn nur ein kleiner Überschufs an Säure zugesetzt wird, so wird zwar nach der Dialyse eine durchsichtige Lösung erhalten, doch giebt dieselbe nach einer kurzen Erwärmung eine weifse Trübung, die mittels Filtration oder Dekantieren schwierig abgesondert werden kann. Gewöhnlich mufs man, um die GRAHAM'sche Säure zu erhalten, auf 50 g des normalen Wolframsalzes 17.5—18 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.19, d. h. auf $2(Na_2WO_4 + 2H_2O)$ 3HCl zusetzen, also etwas weniger, als um das gesamte Alkali zu binden. Deswegen schien es leicht möglich zu sein, dafs das erhaltene Präparat mehr oder weniger Alkali enthält, obwohl es auch möglich war, besonders wenn man die Mannigfaltigkeit der wolframsauren Salze ins Auge fafst, eine Bildung von freier Wolframsäure und von einem solchen wolframsauren Salze, welches bei der Dialyse mit dem Chlornatrium entfernt wird, vorauszusetzen.

Die Analyse erwies, dafs die amorphe Substanz, nach GRAHAM's Angaben erhalten, immer bedeutende Quanten Alkali enthält. Um letztere zu bestimmen, wurde die untersuchte Substanz mit essigsaurem Chinolin nach KEHRMANN's[1] Angaben bearbeitet, der Niederschlag mit einer schwachen Wasserlösung desselben Reaktivs gewaschen, das Filtrat mit Salzsäure versetzt und das erhaltene Chlornatrium gewogen. Zur Ermittelung von Wolframsäure wurde die Lösung mittels Quecksilberoxydulnitrat niedergeschlagen und nach gefordertem Waschen getrocknet und gewogen.

1. Aus einer Lösung, die 1.0625 g wasserfreier Substanz enthält, wurde 0.1171 g NaCl (5.76 % Na_2O) erhalten.

2. Aus 1.448 g Substanz 0.1454 g NaCl, was 5.89 % Na_2O entspricht, erhalten.

3. Aus 0.7239 g Substanz 0.6797 g WO_3 oder 93.86 %.

4. Aus 0.8852 g Substanz 0.8195 g WO_3 oder 93.69 %.

[1] KEHRMANN, *Diese Zeitschr.* 4, 142.

Berechnet nach der Formel $Na_2O.4WO_3$:		Gefunden:				
		1.	2.	3.	4.	
Na_2O	6.16 %	5.76	5.89	—	—	%
$4WO_3$	93.84 %	—	—	93.86	93.69	%

Auf solche Weise erwies die Analyse, dafs die kolloïdale Wolframsäure von GRAHAM eine amorphe Modifikation des metawolframsauren Natriums ist.

Da sich ergab, dafs es unmöglich ist auf die angeführte Weise eine Substanz alkalifrei zu erhalten, so schien es möglich, das gesuchte Ziel mittels Zusatz der Salzsäure während der Dialyse, oder mittels Einwirkung von Salzsäure auf die erhaltene kolloïdale Substanz zu erreichen. Diese Methode wird auch in einer späteren Schrift von GRAHAM[1] vorgeschlagen, doch wie die Erfahrung beweist, bringt sie keine wünschenswerten Resultate. So wurde z. B. die kolloïdale Lösung mit dem dreifachen Quantum von Salzsäure bearbeitet; die gelbliche Flüssigkeit, welche nach der Dialyse erhalten wurde, war nur kurze Zeit durchsichtig und schied bald nach der Erwärmung einen ziemlich bedeutenden weifsen Niederschlag aus. Die Lösung enthielt vor dem Ausscheiden des Niederschlages 3,47 % Na_2O auf trockene Substanz berechnet. Sollte man noch einen gröfseren Überschufs an Salzsäure anwenden, so könnte man das Alkaliquantum noch mehr verringern, doch gelingt es nicht dasselbe vollständig abzusondern. So wurde z. B. eine Lösung desselben Kolloïds mittels 13fachem Quantum Salzsäure bearbeitet und nach Verlauf einer 6stündigen Dialyse noch ebensoviel Säure zugesetzt, und doch erhielten wir eine gelbliche Flüssigkeit, die einen reichlichen Niederschlag beim Stehen und Erhitzen ausschied und immer noch 1.06 % Na_2O enthielt (auf trockene Substanz berechnet), und dabei war die Ausbeute so gering, dafs mehr als $^3/_4$ Substanz verloren gegangen war. Auf solche Weise ist es ersichtlich, dafs auch diese Methode nicht erlaubt eine Säure zu erhalten, welche kein Alkali enthält. Bei solcher Bearbeitung scheidet sich aus dem amorphen, metawolframsauren Salze teils die lösliche Metawolframsäure aus, wie nach der Farbe und der Eigenschaft bei der Erhitzung zu gerinnen ersichtlich ist. Das gesamte Alkali kann also sogar bei grofsem Überflufs an Salzsäure nicht ausgeteilt werden, da die Metawolframsäure gewifs sehr starken Säuren zugezählt werden

---

[1] GRAHAM, *Pogg. Ann.* 123, 539.

erhaltene Präparat unzweifelhaft identisch mit der kolloïdalen, von GRAHAM beschriebenen Wolframsäure.

Bemerkenswert ist es, dafs man das wolframsaure Natron bis auf eine schwach saure Reaktion mit der Salzsäure neutralisieren soll, da man nach einer streng amphoteren Reaktion mittels Dialyse keine amorphe, sondern eine krystallinische Substanz erhält, die sich als parawolframsaures Salz erweist. Nach einem stärkeren Zusatz von Säure bildet sich nach Verlauf von einiger Zeit auf dem Dialysator ein weifser, unlöslicher Niederschlag. Wenn nur ein kleiner Überschufs an Säure zugesetzt wird, so wird zwar nach der Dialyse eine durchsichtige Lösung erhalten, doch giebt dieselbe nach einer kurzen Erwärmung eine weifse Trübung, die mittels Filtration oder Dekantieren schwierig abgesondert werden kann. Gewöhnlich mufs man, um die GRAHAM'sche Säure zu erhalten, auf 50 g des normalen Wolframsalzes 17.5—18 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.19, d. h. auf $2(Na_2WO_4 + 2H_2O)$ 3HCl zusetzen, also etwas weniger, als um das gesamte Alkali zu binden. Deswegen schien es leicht möglich zu sein, dafs das erhaltene Präparat mehr oder weniger Alkali enthält, obwohl es auch möglich war, besonders wenn man die Mannigfaltigkeit der wolframsauren Salze ins Auge fafst, eine Bildung von freier Wolframsäure und von einem solchen wolframsauren Salze, welches bei der Dialyse mit dem Chlornatrium entfernt wird, vorauszusetzen.

Die Analyse erwies, dafs die amorphe Substanz, nach GRAHAM's Angaben erhalten, immer bedeutende Quanten Alkali enthält. Um letztere zu bestimmen, wurde die untersuchte Substanz mit essigsaurem Chinolin nach KEHRMANN's[1] Angaben bearbeitet, der Niederschlag mit einer schwachen Wasserlösung desselben Reaktivs gewaschen, das Filtrat mit Salzsäure versetzt und das erhaltene Chlornatrium gewogen. Zur Ermittelung von Wolframsäure wurde die Lösung mittels Quecksilberoxydulnitrat niedergeschlagen und nach gefordertem Waschen getrocknet und gewogen.

1. Aus einer Lösung, die 1.0625 g wasserfreier Substanz enthält, wurde 0.1171 g NaCl (5.76 % Na_2O) erhalten.

2. Aus 1.448 g Substanz 0.1454 g NaCl, was 5.89 % Na_2O entspricht, erhalten.

3. Aus 0.7239 g Substanz 0.6797 g WO_3 oder 93.86 %.

4. Aus 0.8852 g Substanz 0.8195 g WO_3 oder 93.69 %.

[1] KEHRMANN, *Diese Zeitschr.* 4, 142.

Berechnet nach der Formel $Na_2O.4WO_3$:		Gefunden:				
		1.	2.	3.	4.	
Na_2O	6.16 %	5.76	5.89	—	—	%
$4WO_3$	93.84 %	—	—	93.86	93.69	%

Auf solche Weise erwies die Analyse, daſs die kolloïdale Wolframsäure von GRAHAM eine amorphe Modifikation des metawolframsauren Natriums ist.

Da sich ergab, daſs es unmöglich ist auf die angeführte Weise eine Substanz alkalifrei zu erhalten, so schien es möglich, das gesuchte Ziel mittels Zusatz der Salzsäure während der Dialyse, oder mittels Einwirkung von Salzsäure auf die erhaltene kolloïdale Substanz zu erreichen. Diese Methode wird auch in einer späteren Schrift von GRAHAM[1] vorgeschlagen, doch wie die Erfahrung beweist, bringt sie keine wünschenswerten Resultate. So wurde z. B. die kolloïdale Lösung mit dem dreifachen Quantum von Salzsäure bearbeitet; die gelbliche Flüssigkeit, welche nach der Dialyse erhalten wurde, war nur kurze Zeit durchsichtig und schied bald nach der Erwärmung einen ziemlich bedeutenden weiſsen Niederschlag aus. Die Lösung enthielt vor dem Ausscheiden des Niederschlages 3,47 % Na_2O auf trockene Substanz berechnet. Sollte man noch einen gröſseren Überschuſs an Salzsäure anwenden, so könnte man das Alkaliquantum noch mehr verringern, doch gelingt es nicht dasselbe vollständig abzusondern. So wurde z. B. eine Lösung desselben Kolloïds mittels 13 fachem Quantum Salzsäure bearbeitet und nach Verlauf einer 6 stündigen Dialyse noch ebensoviel Säure zugesetzt, und doch erhielten wir eine gelbliche Flüssigkeit, die einen reichlichen Niederschlag beim Stehen und Erhitzen ausschied und immer noch 1.06 % Na_2O enthielt (auf trockene Substanz berechnet), und dabei war die Ausbeute so gering, daſs mehr als $^3/_4$ Substanz verloren gegangen war. Auf solche Weise ist es ersichtlich, daſs auch diese Methode nicht erlaubt eine Säure zu erhalten, welche kein Alkali enthält. Bei solcher Bearbeitung scheidet sich aus dem amorphen, metawolframsauren Salze teils die lösliche Metawolframsäure aus, wie nach der Farbe und der Eigenschaft bei der Erhitzung zu gerinnen ersichtlich ist. Das gesamte Alkali kann also sogar bei groſsem Überfluſs an Salzsäure nicht ausgeteilt werden, da die Metawolframsäure gewiſs sehr starken Säuren zugezählt werden

[1] GRAHAM, *Pogg. Ann.* 123, 539.

kann, und ihre Avidität sehr nahe zur Avidität der Schwefelsäure steht.

Obwohl es auch nötig ist, um die kolloïdale Substanz von GRAHAM zu erhalten, das normale wolframsaure Salz und die Salzsäure im Verhältnis von $2Na_2OWO_3:3HCl$ anzuwenden, so verläuft die Reaktion doch bei weitem nicht aufs vollständigste, sondern nur teilweise nach der Gleichung:

$$4Na_2O.WO_3 + 6HCl = Na_2O.4WO_3 + 6NaCl.$$

Dies ist schon daraus ersichtlich, dafs eine Lösung von $Na_2O.4WO_3 + 6NaCl$ in derselben Konzentration, wie auch die Lösung von $4Na_2O.WO_3 + 6HCl$ ganz andere Eigenschaften aufweist; — bei der letzteren teilt nämlich der Überflufs an Säure sogleich den gelben Niederschlag des Hydrates der unlöslichen Wolframsäure, bleibt aber in ersterer bei diesen Bedingungen sogar beim Sieden unverändert. Um den Verlauf dieser Rektion klar zu stellen, haben wir die bei der Mischung von $4Na_2O.WO_3$ mit $6HCl$ erhaltene Lösung erst auf dem Wasserbade, sodann bei der Temperatur von 40^0 konzentrirt. Es scheidet sich dabei zuerst ein krystallinisches Salz aus, welches dem äufseren Anschein nach, der krystallinischen Form, der Löslichkeit im Wasser und der Wirkung von Salzsäure sich als parawolframsaures Natrium erwies. Darauf spaltete die Lösung Chlornatrium aus, später ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $Na_2O.4WO_3 + 2NaCl + H_2O$, und endlich enthielt die zurückgebliebene dichte Lösung hauptsächlich metawolframsaures Natrium $Na_2O.4WO_3$ und sehr wenig von Chlornatrium.

Die Krystalle des Doppelsalzes gaben keinen Niederschlag mit der Salzsäure, verloren bei Rotglühhitze 1.73 % Wasser und enthielten 6.43 % Chlor; nach der Formel $Na_2O.4WO_3 + 2NaCl$ wird gefordert 1.6 % Wasser und 6.31 % Chlor.

Die Bildung dieses Doppelsalzes erweist manche Schwierigkeiten beim Bereiten, Krystallisation und Reinigung der Wolframsalze. Es ist z. B. sehr schwer das metawolframsaure Natrium von dem Chlornatrium zu befreien. Die Umbildung von metawolframsaurem Natrium in das parawolframsaure geschieht bei Gegenwart von Chlornatrium sogar beim Erwärmen sehr langsam und doch immer nicht genügend.

Das krystallinische und kolloïdale wolframsaure Natriumsalz sind den Eigenschaften nach einander sehr ähnlich. Ihre Lösungen werden mittels Salzsäure von gewöhnlicher Dichte weder zersetzt, noch niedergeschlagen, ein Zusatz von rauchender Säure scheidet

nach Erwärmen einen Niederschlag ab, Alkali bilden, je nach dem Quantum, entweder das Para-, oder das normale Salz. Das Wasser, welches die beiden Salze bei der Erwärmung auf 100° und 200° abgeben, ist gleich. So scheidet das amorphe, bei 100° getrocknete Salz 3.35 % Gewicht und das krystallinische 3.53 % aus, was der Formel $Na_2O.4WO_3 + 2H_2O$, welche 3.52 % fordert, vollständig entspricht. Das amorphe Salz, bei 200° getrocknet, verliert 2.42 bis 2.57 % und das krystallinische 2.31 %. Beide werden nach der Rothglühhitze im Wasser unlöslich und lösen sich nur nach dem Erwärmen in zugeschmolzenen Röhren bei 130—150° bei Gegenwart von Überschuſs an Wasser, wobei sich ein und dasselbe krystallinische Salz bildet. Sogar ein langwieriges Kochen des amorphen Salzes mit Wasser giebt Spuren von Krystallisation.

Die Temperaturerniedrigung der Wasserlösungen dieser beiden Modifikationen des metawolframsauren Natriums ist folgende:

Krystallinisches Salz:			Kolloïdales Salz:		
c	*t*°	*i*	*c*	*t*°	*i*
4.6958	0.146	1.62	4.7178	0.130	1.43

Die elektrische Leitung der Lösungen:

v	Krystall. Salz:	Kolloïdales Salz:
	μ	μ
11	135.5	125.2
32	146.6	137.5
64	159.9	150.6
128	176.8	166.9
256	195.5	186.5
512	214.3	207.6
1024	233.1	232.1

Also erniedrigt das kolloïdale Salz etwas weniger die Temperatur, und ihre molekulare Leitfähigkeit ist etwas geringer, als die des krystallinischen, obwohl dieselbe in verdünnten Lösungen fast gleich ist.

Es war leicht möglich, daſs die Verschiedenheit der Eigenschaften dieser beiden Salze von der Verschiedenheit ihrer Zusammensetzung abhängig ist, z. B. von einem unbeträchtlichen Quantum der Metawolframsäure in dem kolloïdalen Salze, die, ohne wegen ihrer Geringfügigkeit auf die Resultate der Analyse stark zu wirken, auf die Krystallisationsfähigkeit nicht ohne Einfluſs ist. Aus diesem Grunde haben wir zu einer Lösung des krystallinischen Salzes unbeträchtliche Quanta der Metasäure von 1/2 bis auf 3 % zugesetzt,

doch wurden dabei nur negative Resultate erhalten. Auf solche Weise gelang es uns nicht eine amorphe Masse zu bekommen, welche sogar unter dem Mikroskope sich ohne krystallinische Struktur erwies. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs die Zusammensetzung der beiden Salze vollständig identisch ist, was auch die gleiche molekulare Leitfähigkeit der verdünnten Lösungen zeigt.

Das metawolframsaure Natrium verhält sich analog den Salzen von Chromoxyd (z. B. $CrCl_3$ u. s. w.); gleich den letzteren ist es wasserfrei unlöslich, und ihr Hydrat löst sich leicht und giebt zwei verschiedene Modifikationen.

Aus dem eben Angegebenen folgt, dafs die von GRAHAM beschriebene Substanz, welche den Namen der kolloïdalen Wolframsäure erhalten hat, eine amorphe Modifikation des metawolframsauren Natriums ist.

Moskau, am 3. Februar 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. März 1897.

Zur Chemie des Thoriums.

Von

Gerhard Krüss.

Aus dessen Nachlaſs herausgegeben von Wilh. Palmaer.

In dem wissenschaftlichen Nachlasse des vor zwei Jahren verschiedenen Forschers, Herrn Prof. Gerhard Krüss, fand sein Bruder, Herr Dr. Hugo Krüss in Hamburg, einige die Chemie des Thoriums betreffende Manuskriptfragmente von des Verstorbenen Hand, nebst dazu gehörigen Arbeitsnotizen, analytischen Daten u. s. w. von der Hand seiner Assistenten Herren Dr. E. Thiele und K. Baumgärtel. Diese Nachlassenschaft wurde von Dr. Krüss Herrn Prof. L. F. Nilson überlassen; sie enthält zwar schöne und wertvolle Beobachtungen über das Hydrat, das Chlorid und das Oxychlorid des Thoriums, aber wegen verschiedener Mangelhaftigkeiten der vorhandenen experimentellen Belege war diese Arbeit, die den Verewigten während der allerletzten Zeit seines Lebens offenbar beschäftigte, leider noch nicht zur Veröffentlichung reif. Gemäſs dem Wunsche des Herrn Prof. Nilson übernahm ich den Auftrag, die noch vorhandenen Lücken auszufüllen und die Untersuchung dann zu publizieren. Sie betrifft, wie schon gesagt, die Darstellung des Hydrats, des Chlorids und Oxychlorids des Thoriums. Meine Versuche sind im Universitätslaboratorium zu Upsala ausgeführt worden.

Thoriumhydrat. Krüss hat eine Methode ersonnen, das Hydrat durch Einwirkung von Ammon auf festes Thoriumsulfat zu gewinnen, wobei man das Hydrat als schweres, leicht auszuwaschendes Pulver erhält. Die Methode wird übrigens seit einiger Zeit im hiesigen Laboratorium angewandt. Ich habe die Bedingungen festgestellt, unter denen man bei schnellem Arbeiten zu einem ganz schwefelsäurefreien Hydrate gelangt.

Bei der Einwirkung, die am besten durch Erwärmung beschleunigt wird, muſs für ein gutes Rühren gesorgt werden, denn sonst bleibt das schwere Sulfat am Boden des Gefäſses liegen, und die Umsetzung

Natron und Schwefelsäure gestellt wurde. Nach kurzer Zeit begann die Krystallisation des unten zu beschreibenden Salzes mit $7H_2O$. Vier Mol. Wasser stammen aus der Neutralisation des Hydrates ThO_4H_4 durch Chlorwasserstoff; die drei übrigen Moleküle mögen durch Einwirkung des Chlorwasserstoffes auf Alkohol entstanden sein, da die Temperaturerhöhung beträchtlich ist. Man konnte zwar vermuten, daſs das Salz Krystallalkohol enthielte; indessen erwiesen sowohl eine qualitative Probe mit Jod und Kali, wie die unten angeführte Elementaranalyse, daſs dies nicht der Fall ist. Setzt man absichtlich eine hinreichende Menge Wasser zum Alkohol, so scheiden sich auch Aggregate feiner Nädelchen aus, die wahrscheinlich das von Cleve aus Wasserlösung gewonnene Salz mit 11 oder 12 Mol. Wasser darstellen.

Zwecks der Analyse wurde die dickflüssige Mutterlauge von den Krystallen abgegossen, letztere ein paarmal mit wasserfreiem Alkohol abgewaschen, sehr rasch zwischen Flieſspapier abgepreſst und dann in ein mit eingeschliffenem Glaspfropfen versehenes Wägegläschen gebracht.

Analyse:

I. 0.7716 g wurden mit verdünnter Schwefelsäure übergossen; nach vorsichtigem Abrauchen der Säure wurde zuletzt über dem Gebläse erhitzt, wonach 0.4069 g Thorerde (über P_2O_5 erkaltet) zurückblieben.

II. 0.4714 g wurden mit Silbernitrat gefällt und ergaben 0.5379 g Chlorsilber.

III. 0.6750 g gaben 0.7674 g Chlorsilber; aus dem Filtrate wurde zuerst das Silber abgeschieden und dann Thoriumhydrat durch Ammon gefällt. Dasselbe lieferte 0.3589 g Thorerde. Bei der Fällung des Hydrates erhitzte ich mit überschüssigem Ammon längere Zeit auf 100°. Das so abgeschiedene Hydrat läſst sich ziemlich schnell filtrieren, kann aber mit reinem Wasser kaum ausgewaschen werden; beginnt man aber das Waschen mit heiſsem, verdünntem Ammon, so wird ziemlich schnell alles Chlor entfernt.

IV. Eine gewöhnliche Elementaranalyse wurde im offenen Rohre gemacht. 0.6590 g Salz ergaben 0.1737 g Wasser und keine Kohlensäure. Alkohol war somit nicht vorhanden. Der Wassergehalt fiel etwas zu hoch aus, weil trotz einer langen Schicht von Bleichromat ein wenig Chlorwasserstoff unzersetzt passierte.

	Berechnet:		Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.
Th	233.8	46.60	46.38	—	46.76	—
Cl_4	141.81	28.27	—	28.21	28.11	—
$7H_2O$	126.11	25.14	—	—	—	26.36

Das Salz zerflieſst an der Luft und verwittert im Exsiccator. Die Gewichtsabnahme im Exsiccator schreitet nur sehr langsam

fort, und Gewichtskonstanz wird kaum erreicht; aufser Wasser wird Chlorwasserstoff abgegeben, wie eine Analyse des Verwitterungsproduktes ergab. Auf diesem Wege zum wasserfreien Chlorid zu gelangen, scheint, von der Chlorwasserstoffabgabe ganz abgesehen, praktisch unausführbar, — es wäre dasselbe, als ob man wasserfreies Chlorcalcium in solcher Weise zu gewinnen versuchte. Auch nicht durch Erhitzen des wasserhaltigen Chlorids in Chlorwasserstoff- oder Chlorgas gelangt man zum wasserfreien Chlorid, wie einige von Krüss gemachten Versuche erweisen. Man erhält so ein unreines Oxychlorid. wovon weiter unten die Rede sein wird. In geschlossenem Gefäfse ohne Trockenmittel behalten die Krystalle beliebig lange ihren Glanz. Beim Erhitzen werden Wasser und Chlorwasserstoff abgegeben und Thorerde bleibt als eine aufgeblähte Masse zurück.

In Wasser ist das Salz ungemein leicht mit saurer Reaktion löslich, und auch von kaltem Alkohol bedarf es nur etwa des gleichen Gewichtes zur Lösung. Durch Äther wird in der alkoholischen Lösung ein krystallischer Niederschlag erzeugt, der aus unverändertem Salze zu bestehen scheint. Die Fällung ist auch bei Zusatz von 20 Vol. Äther bei 0^{0} zu einer halbgesättigten, alkoholischen Lösung keine vollständige. Krystallisiert man das Salz aus wasserhaltigem Alkohol um, so erscheinen Nädelchen von Clève's Salze (siehe oben).

Das Salz ist rhombisch mit ziemlich spitzer Pyramide. Gewöhnliche Formen sind Pyramide mit Basis, sowie Krystalle, die nach dem Makropinakoïde tafelförmig ausgebildet sind und auf denen noch Pyramide, Prisma und auch Brachypinakoïde auftreten. Spaltbar nach dem Makropinakoïde. Auf eine Messung wurde wegen der Zerfliefslichkeit des Salzes verzichtet.

Thoriumoxychlorid. Die nahe Verwandtschaft zwischen Zirkonium und Thorium beachtend, hat Krüss zahlreiche Versuche gemacht, ein Thoriumoxychlorid zu erhalten. Zu diesem Zwecke erhitzte er das in obiger Weise dargestellte wasserhaltige Thoriumchlorid im Chlorwasserstoffstrom (auch einmal im Chlorstrom) bei verschiedenen Temperaturen, die zwischen 150^{0} und heller Rotglut variierten. Das Salz sollte in einem Schiffchen erhitzt werden, bis das Gewicht konstant bliebe, was indessen in der Regel nicht erreicht wurde. Auch zeigte der Rückstand kein besonders charakteristisches Aussehen — es resultierte eine schwammige Masse, die sich nicht klar in Wasser löste. Versuche, Thorerdehydrat in Chlor-

wasserstoff zu erhitzen, gaben kein besseres Resultat. Die zahlreichen Analysen der Rückstände ergaben, dafs 1.8—2.2 Chloratome auf 1 Atom Thorium kamen — nur zufällig wurden Zahlen gefunden, die der Formel $ThOCl_2$ entsprachen. Wie oben erwähnt, giebt das wasserhaltige Chlorid beim Erhitzen Chlorwasserstoff ab; eine der folgenden Reaktionen dürfte sich somit abspielen:

$$ThCl_4.7H_2O = ThOCl_2 + 2HCl + 6H_2O;$$
$$ThCl_4.7H_2O = ThO_2 + 2HCl + 5H_2O.$$

Aus den Versuchen kann mit Sicherheit weiter nichts gefolgert werden, als dafs bei steigender Temperatur immer mehr Thorerde entsteht; das bei heller Rotglut gewonnene Produkt erwies sich als fast reine Thorerde. Da es nicht möglich scheint, auf diesem Wege zu einem einheitlichen Produkt zu gelangen, so habe ich die Versuche nicht fortgesetzt.

Die Existenz basischer Thoriumsalze ist übrigens nicht zweifelhaft. Krüss erwähnt im Manuskript, dafs man beim Eindampfen einer salzsauren Thoriumchloridlösung auf dem Wasserbade ein zähes Gummi gewinnt, das nicht mehr 4 Atome Chlor auf 1 Atom Thorium enthält. Dr. Langlet hat, nach freundlicher Privatmitteilung, im hiesigen Laboratorium gefunden, dafs man sowohl durch Auflösen von Thorerdehydrat in säurefreier Thoriumnitratlösung wie durch Erhitzen von 1 Mol. Thoriumhydrat mit etwa 2 Mol. HNO_3 ein krystallisiertes, basisches Nitrat erhalten kann, das aller Wahrscheinlichkeit nach auf 1 Atom Thorium zwei Gruppen NO_3 enthält; bisher wurde dasselbe nicht analysiert.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. März 1897.

Über die Konstitution der Platosemiamminverbindungen.

Von

A. Cossa.[1]

Im Juni 1890 habe ich der „*R. Academia delle Scienze di Torino*" eine ausführliche Arbeit über ein neues Isomeres des grünen Magnus-Salzes eingereicht,[2] welche bezweckte, zu beweisen, dafs die Verbindung, welche durch fortgesetzte Einwirkung einer konz. siedenden Auflösung von Ammonnitrat auf das grüne Magnus-Salz (Platosodiamminchloroplatinit) erhalten wurde, weder mit dem Platosamminchlorid noch mit dem Platososemidiamminchlorid identisch war, wie man bisher glaubte.

Aus meinen Untersuchungen ging hervor, dafs das neue Isomere aus der Vereinigung von 1 Mol. Platosodiamminchlorid (Chlorid der ersten Reisets'-Base) mit 2 Mol. des Chlorids einer neuen Platinbase bestand, die nur 1 Mol. Ammoniak enthielt, und für welche ich den Namen Platososemiammin, und für die analoge Platiniverbindung den Namen Platinisemiammin vorschlug.[3] In Anlehnung an die Blomstrand'sche, und von Cleve und Jörgensen befolgte Hypothese über die Struktur der Platinammoniakverbindungen, habe ich in jener Arbeit sowie in den späteren Veröffentlichungen die Zusammensetzung des neuen Isomeren des grünen Magnus-Salzes und der Doppelchloride des Platososemiammins und Kaliums durch folgende Formel

$$2Pt(NH_3)Cl_2.Pt(NH_3)_4Cl_2$$
$$Pt(NH_3)Cl_2.KCl$$
$$Pt(NH_3)Cl_4.KCl$$

ausgedrückt.

---

[1] Aus den *Atti della R. Acc. delle Scienze di Torino*, Bd. 32. Deutsch von A. Miolati.

[2] *Memorie della R. Acc.* [2] 41, 1—23. Im Auszug: *Ber. deutsch. chem. Ges.* 23, 2503.

[3] Gewöhnlich wird mit Platosammin die Base mit 2 Mol. Ammoniak bezeichnet.

Die Existenz von basischen Platinverbindungen, welche ein einziges Molekül Ammoniak enthalten und welche das noch fehlende Glied der progressiven Reihe

$$PCl_2,\ PtCl_2(NH_3),\ PtCl_2(NH_3)_2,\ PtCl_2(NH_3)_3,\ PtCl_2(NH_3)_4$$

darstellen, wurde dann durch die Darstellung der ein einziges Molekül Pyridin oder Äthylamin enthaltenden analogen Verbindungen bestätigt, wie ich in einer in den *Atti dell' Acc. delle Scienze di Torino* erschienenen Abhandlung gezeigt habe.[1]

Mit der vorliegenden Abhandlung bezwecke ich zu beweisen, dafs die von mir befolgte BLOMSTRAND'sche Theorie, besser als die kürzlich erdachten, den Komplex der Eigenschaften der von mir gefundenen neuen Platinverbindungen erklärt, und dafs dem Radikal dieser neuen Verbindungen eine basische Funktion zukommt und nicht eine saure, wie von einer Seite gesagt worden ist.

WERNER nimmt, von einem neuen Grundgedanken, dem der Koordinationszahl, ausgehend, welcher von Ferne an den der alten Typentheorie erinnert, an, dafs die Bindung zweier Atome nicht von der gegenseitigen Sättigung der sog. Valenzeinheiten bedingt und beschränkt sein kann, sondern dafs vielmehr mit einem bestimmten Atom eine gewisse Anzahl (Koordinationszahl) Atome oder Atomgruppen direkt gebunden sein können, eine Zahl, welche gröfser ist als die, welche der Valenzgrad des Atoms ausdrückt.

In Bezug auf die Ammoniakverbindungen des bivalenten und tetravalenten Platins wären die Koordinationszahlen 4 resp. 6, d. h. in diesen Verbindungen würde man Radikale annehmen, welche aus einem Platinatom mit 4 resp. 6, um dieses symmetrisch angeordneten Atomen oder Atomgruppen bestehen. Zufolge dieser Theorie können die Monoplatinammoniakverbindungen in zwei Reihen zusammengefafst werden, von denen jede vier Kombinationstypen enthält, welche die in folgendem Schema (das die Chloride betrachtet) angegebene Struktur besitzen würden.[2]

Platosoreihe.

$$\overset{1.}{\left[Pt(NH_3)_4\right]Cl_2},\quad \overset{2.}{\left[Pt{}^{(NH_3)_3}_{Cl}\right]Cl},\quad \overset{3.}{\left[Pt{}^{(NH_3)_2}_{Cl_2}\right]},\quad \overset{4.}{\left[Pt{}^{(NH_3)}_{Cl_3}\right]K}.$$

[1] *Diese Zeitschr.* 2, 182.

[2] WERNER, *Diese Zeitschr.* 3, 266. WERNER und MIOLATI, *Zeitschr. phys. Chem.* 12, 35. WERNER, *Isomérie stéréochimique des composés inorganiques.* Anhang an die französische Auflage des *Grundrifs der Stereochemie* von A. HANTZSCH (Paris 1896).

Platinireihe.

1. $\left[Pt\begin{smallmatrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{smallmatrix}\right]Cl_2$, 2. $\left[Pt\begin{smallmatrix}(NH_3)_3\\Cl_3\end{smallmatrix}\right]Cl$, 3. $\left[Pt\begin{smallmatrix}(NH_3)_2\\Cl_4\end{smallmatrix}\right]$, 4. $\left[Pt\begin{smallmatrix}(NH_3)\\Cl_5\end{smallmatrix}\right]K$.

Die von WERNER und MIOLATI sorgfältig ausgeführten Bestimmungen der molekularen elektrischen Leitfähigkeit der wässerigen Lösungen haben gezeigt, daſs dieselben von den Körpern des ersten Typus abnimmt, um in denen des dritten Typus nahezu bis zu Null reduziert zu werden und dann aber bei jenen des letzteren wieder zu wachsen. Besonders auf Grund dieser Resultate nimmt WERNER an, daſs die chemische Funktion der Radikale bei den ersten zwei Typen basisch ist, bei dem dritten neutral, und sauer dagegen bei dem vierten. Demnach wären nach dieser Theorie die von mir aufgefundenen Verbindungen nicht als Doppelsalze, bestehend aus der Vereinigung eines Metallchlorids mit dem Chlorid einer neuen Base, zu betrachten. Die Verbindung, welche ich und diejenigen, welche meine Fassung angenommen haben, mit der Formel

$$Pt\begin{smallmatrix}\diagup NH_3-Cl\\ \diagdown Cl\end{smallmatrix}.KCl$$

ausdrücken, verhält sich chemisch, nach WERNER, nicht wie die Formel angiebt, sondern seine molekulare Leitungsfähigkeit beweist, daſs sie ein zusammengesetztes Radikal $\left(Pt\begin{smallmatrix}NH_3\\Cl_3\end{smallmatrix}\right)$ enthält, welches sich als negatives Ion verhält, während das Kalium das positive Ion wäre. Die betrachtete Verbindung wäre also ein eigentümliches Salz, dessen negatives Radikal die Gruppe $\left(Pt\begin{smallmatrix}NH_3\\Cl_3\end{smallmatrix}\right)$ ist und das Kalium das positive.

Die neue Theorie WERNER's ist ohne Zweifel sehr geistreich, elegant und, ich möchte fast sagen, verführerisch, aber, ich kann sie nicht annehmen, um die Konstitution der Platoso- und Platinisemiamminverbindungen zu erklären, weil ihre Eigenschaften die saure Funktion des Radikals, wovon sie sich ableiten, nicht zulassen.

Ich stelle die Ergebnisse der von WERNER und MIOLATI ausgeführten Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit nicht im geringsten in Zweifel, ich hätte sogar gewünscht, daſs diese Bestimmungen nicht bloſs auf die zwei Kaliumsalze beschränkt worden wären, sondern daſs sie auf alle von mir dargestellten Verbindungen

des vierten Typus ausgedehnt würden. Da es sich darum handelt, die Funktion des Radikals einer ganzen Reihe Verbindungen zu bestimmen, sollte man nach meiner Ansicht den Komplex der physikalischen und chemischen Eigenschaften berücksichtigen und sich nicht bloſs auf die einzige Thatsache des gröſseren oder kleineren Widerstandes der elektrolytischen Dissoziation stützen. Nach der Theorie von WERNER wären in dem Doppelchlorid des Platososemiammins und Kaliums, alle drei Chloratome direkt am Platin gebunden, und da sie symmetrisch in einer Ebene um das Platinatom geordnet und von ihm gleichweit entfernt wären, nach dem Schema

$$\begin{array}{c} NH_3 \\ | \\ Cl{-}Pt{-}Cl \\ | \\ Cl \end{array}$$

so sollten sie ein gleiches chemisches Verhalten besitzen. Dem widerspricht aber die Erfahrung; in der That, wenn man zu einer Lösung des Chlorids von Platososemiammin und Kalium bei gewöhnlicher Temperatur einen Überschuſs von Silbernitrat hinzufügt, so fallen nur zwei Drittel des Chlors als unlösliches Chlorsilber aus, was beweist, daſs ein Chloratom sich in einem anderen Zustand befindet, als die zwei anderen und die Art, durch welche die Zusammensetzung der Verbindung ausgedrückt wird

$$Pt\begin{array}{l} \diagup NH_3{-}Cl \\ \diagdown Cl \end{array}.KCl$$

rechtfertigt.

Die partielle Fällung des Chlors bei gewöhnlicher Temperatur wird nicht bloſs bei diesem Salz beobachtet, sondern bei allen Chlorverbindungen des Platinisemiammins und bei denjenigen, in welchen das Ammoniak durch Pyridin und Äthylamin ersetzt ist. Wenn man nun bei den Verbindungen des zweiten Typus, auf Grund der partiellen Fällbarkeit des Chlors, ein Chloratom auſser dem Radikal annimmt, so sollte dasselbe Kriterium mit dem gleichen Recht bei den Verbindungen des vierten Typus angewandt werden.

Die Frage nach der chemischen Funktion des Radikals der Platososemiamminverbindungen wäre leicht gelöst, wenn es gelingen würde, das freie Chlorid $PtNH_3Cl_2$ zu erhalten; aber wenn auch alle zu diesem Zweck angestellten Versuche kein günstiges Resultat ergeben haben, so konnte ich hingegen das Sulfocyanat der neuen

Basen erhalten. Wenn man zu einer konz. Lösung des Doppelchlorids von Platososemiammin und Kalium eine konz. Lösung der molekular doppelten Menge Kaliumsulfocyanat hinzufügt, so fällt, auch bei gewöhnlicher Temperatur, nach und nach eine gelbbraune Substanz aus, welche bis zur vollständigen Reaktion zunimmt. Diese Substanz enthält keine Spur von Chlor oder Kalium und hat bei der Analyse eine dem Platosemiamminsulfocyanat $Pt(NH_3)(SCN)_2$ entsprechende Zusammensetzung erwiesen. Die Bildung eines solchen Salzes wäre nun nicht möglich bei der Annahme eines sauren Radikals $Pt(NH_3)Cl_3$ in der von mir angewandten Verbindung.

Ich bin vorläufig nicht geneigt, die Theorie WERNER's anzunehmen, auch auf Grund von Erwägungen, welche sich auf die Eigenschaften anderer Platinammoniakverbindungen beziehen. Die Verbindungen des dritten Typus, welche die Radikale

$$\left[Pt{(NH_3)_2 \atop A_2}\right] \text{ und } \left[Pt{(NH_3)_2 \atop A_4}\right]$$

enthalten, würden nach WERNER eine völlig neutrale Funktion besitzen und könnten eigentlich nicht als wahre Salze angesehen werden. Um also einen konkreten Fall zu betrachten, so könnte man, wenn das wahr wäre, einen Körper, bei welchem die zwei A zwei Hydroxyle bedeuteten, entweder nicht annehmen oder diese Verbindung würde keine basische Reaktion zeigen. OLDING hat nun aber schon im Jahre 1870[1] der *Chemical Society of London* mitgeteilt, daſs er bei der Behandlung des Platosamminsulfats mit Baryumhydrat einen in Wasser löslichen krystallinischen Körper erhalten hat, welcher die Zusammensetzung $Pt(NH_3)_2(OH)_2$ besitzt und alle charakteristischen Eigenschaften einer energischen Base aufweist, d. h., er reagiert alkalisch, sättigt die Säuren, zieht Kohlensäure aus der Luft an und treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus.

Auſser WERNER haben sich kürzlich auch zwei andere Chemiker mit den Verbindungen der neuen Platinbasen beschäftigt.

KLASON[2] adoptiert weder die Theorie von BLOMSTRAND, noch vollständig die von WERNER. Er stimmt aber mit Letzterem überein, insofern er annimmt, daſs die Platososemiamminverbindungen ein saures Radikal enthalten. Ohne, wenigstens bis jetzt, experimentelle Beläge vorzuführen, behauptet er, daſs meine

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1870) **3**, 685.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1895) 28, 1482.

Verbindungen sich von einer besonderen Säure, die er mir zu Ehren COSSA-Säure nennt, ableiten, und welcher er die Formel $HPtCl_2NH_3Cl$ und den rationellen Namen Wasserstoffplatodichloroaminchlorür beilegt.

Die Existenz einer Säure, welche das Ammoniakmolekül ganz enthält, erscheint mir jedoch unwahrscheinlich. Derselbe Verfasser behauptet, daſs das Ammoniak in meinen Verbindungen zwei verschiedene Stellen im Molekül besetzen kann, und folglich, daſs zwei Isomere möglich sind. Aber da er keine weitere Erklärung hinzufügt, indem er sie für den experimentellen Teil der Arbeit vorbehält, welche, so viel ich weiſs, noch nicht erschienen ist, so muſs ich jede bezügliche Bemerkung aufschieben, um so mehr, da ich nicht weiſs, ob eine geometrische oder chemische Isomerie gemeint ist.[1]

N. KURNAKOW leugnet in der zweiten Abhandlung seiner wertvollen Studien über die zusammengesetzten Metallbasen[2] für das Radikal der Platosemiamminverbindung den basischen Charakter nicht ab, und stellt, was die Verbindungsform anbelangt, das Chlorid von Platosemiammin und Kalium den komplexen Verbindungen von MYLIUS und BIRNBAUM, in welchen das Ammoniak durch Kohlenoxyd, bezw. durch Äthylen vertreten ist, an die Seite.

Der Verfasser, welcher nur die Verbindung des Platosemiamminchlorids mit Chlorkalium berücksichtigt, sagt, daſs diese Verbindung sich von dem Kaliumchloroplatinit ableitet, indem 1 Mol. Chlorkalium durch 1 Mol. Ammoniak substituiert ist. Ich möchte dazu bemerken, daſs dies nur eine von den Arten ist, nach welchen die Platosemiverbindungen erhalten werden können; sie können aber auch unabhängig von dem Kaliumchloroplatinit gebildet werden, z. B. durch Ammoniakentziehung aus den Verbindungen, welche 4, 3 oder 2 Ammoniakmoleküle enthalten, wie ich ausführlich in meiner Abhandlung über das neue Isomere des MAGNUS-Salzes bewiesen habe.

Ich will diesen Aufsatz mit der Erklärung schlieſsen, daſs, wenn ich auch noch an der BLOMSTRAND'schen Theorie festhalte, deshalb

---

[1] Einige Tage nach dem Einreichen dieses Aufsatzes hat Herr Professor KLASON mir freundlich mitgeteilt, daſs es ihm noch nicht gelungen ist, eine dem Platosemiammin isomere Verbindung zu erhalten.

[2] *Journ. pr. Chem.* (1895) [2] 52, 177.

nicht verkenne, dafs auch sie die Konstitution der Platinammoniakverbindungen nicht vollständig erklärt. Aber diese Theorie ist wenigstens nicht im Widerspruch mit dem gröfsten Teil der best festgestellten Thatsachen, welche jene zahlreiche Verbindungsreihe charakterisieren, die durch neue und verschiedenartige Experimentaluntersuchungen illustriert zu werden verdient, um zu einer noch befriedigenderen Erklärung ihrer Struktur zu gelangen.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. März 1897.

Berechnung des Ausdehnungskoëffizienten der Gase auf Grund meiner Theorie[1] von der Valenz.

Von

JOACHIM SPERBER.

Nach dem GAY-LUSSAC'schen Gesetze dehnen sich, mutatis mutandis, alle Gase und Dämpfe für die gleiche Temperaturerhöhung um gleichviel aus und zwar für 1° C. um 0.00366 ihres ursprünglichen Volumens bei 0°.

Bei Gasen von gleicher relativer Wärme kann man stets von solchem Volumen ausgehen, bei welchem 1° zugleich eine Kalorie ist.

Die relative Wärme von Luft, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff ist nahezu dieselbe, für 1 cbm im Mittel 0.30726; die relativen Wärmen von Chlor und Bromdampf sind unter sich nahezu gleich, für 1 cbm im Mittel 0.38812.

Daraus ergiebt sich, dafs bei ersteren Gasen für das Volumen von 3.254 cbm, bei letzteren für das Volumen von 2.576 cbm 1° zugleich eine Kalorie ist.

Alsdann ist, nach dem GAY-LUSSAC'schen Gesetze, die Ausdehnung pro Kalorie bei Gasen von gleicher relativer Wärme, z. B. Chlor und Bromdampf, dieselbe und zwar 0.00366 des gleichen Volumens — hier 2.576 cbm — bei 0°, bei Gasen von verschiedener relativer Wärme, z. B. Chlor und Sauerstoff, für das gleiche ursprüngliche Volumen der relativen Wärme umgekehrt proportional; eine Relation, die ohne weiteres aus dem GAY-LUSSAC'schen Gesetze und der relativen Wärme folgt.

Ist unser Vergleich[2] der Ausdehnung der Amplituden der Atome bei der Dissoziation mit der Ausdehnung der Gase richtig, so mufs die gleiche Beziehung auch bei der Dissoziation stattfinden.

---

[1] *Das Parallelogramm der Kräfte als Grundlage des periodischen Systems in der Chemie* (Zürich 1896, Verlag von E. SPEIDEL, Akadem.-Polytechnische Buchhandlung). — *Diese Zeitschr.* **14**, 164.

[2] Ebendaselbst.

Nach der ersten (I) der von mir aufgestellten thermochemischen Proportionen[1] ist:

$$\begin{aligned} w_1 : w_2 &= (a_1 - s_{\varphi_1}) : (a_2 - s_{\varphi_2}) \\ &= a_1 : a_2 \\ &= c_1 : c_2, \end{aligned}$$

worin w_1, w_2 die Dissoziationswärmen, a_1, a_2 die Atomgewichte, $s_{\varphi 1}$, $s_{\varphi 2}$ die Amplituden bei den Äquivalentwinkeln φ_1, φ_2, unter denen die Atome Verbindungen eingehen, $a_1 - s_{\varphi 1}$, $a_2 - s_{\varphi 2}$ die Ausdehnungen der Amplituden bei der Dissoziation, c_1, c_2 die spezifischen Wärmen zweier Elemente bedeuten.

Setzt man in dieser Proportion die Produkte der äufseren und inneren Glieder einander gleich, so erhält man:

$$a_1 (a_1 - s_{\varphi_1}) c_1 w_2 = a_2 (a_2 - s_{\varphi_2}) c_2 w_1$$

oder

$$\frac{a_1 - s_{\varphi_1}}{w_1} : \frac{a_2 - s_{\varphi_2}}{w_2} = a_2 c_2 : a_1 c_1$$

für

$$a_1 c_1 = a_2 c_2$$

$$\frac{a_1 - s_{\varphi_1}}{w_1} = \frac{a_2 - s_{\varphi_2}}{w_2} = \text{konstant},$$

d. h. die Ausdehnung der Amplituden der Atome bei der Dissoziation pro Kalorie der Dissoziationswärme mufs bei Elementen mit gleicher relativer Wärme:

$$a_1 c_1 = a_2 c_2$$

konstant, bei Elementen mit verschiedener relativer Wärme letzterer indirekt proportional sein.

Wir wollen diese Ausdehnung bei denjenigen Elementen berechnen, deren Dissoziations- und Verbindungswärmen wir berechnet haben.

I. Fluor.

Bei der chemischen Dissoziation des Fluors wird die Amplitude der Fluoratome um 0.0266[2] ausgedehnt, wozu eine Dissoziationswärme von 87.3[3] Kalorien pro Grammatom nötig ist. Daraus ergiebt sich die Ausdehnung (e) pro Kalorie:

$$e = \frac{0.0266}{87.3},$$

$$\log e = 0.48387 - 4,$$

$$e = 0.000304(7).$$

---

[1] *Das Parallelogramm der Kräfte etc.*, S. 17. — *Diese Zeitschr.* **14**, 164.

[2] Ebendaselbst S. 23.

[3] Ebendaselbst S. 24.

II. Chlor.

Bei der chemischen Dissoziation des Chlors wird die Amplitude der Chloratome um 0.0134[1] ausgedehnt, wozu eine Dissoziationswärme von 44 Kalorien[2] pro Grammatom nötig ist. Daraus ergiebt sich die Ausdehnung (e) pro Kalorie:

$$e = \frac{0.0134}{44},$$
$$\log e = 0.48365-4$$
$$e = 0.000304(5).$$

III. Brom.

Bei der chemischen Dissoziation des Broms wird die Amplitude der Bromatome um 0.005[3] ausgedehnt, wozu eine Dissoziationswärme von 16.4 Kalorien[4] pro Grammatom nötig ist. Daraus ergiebt sich die Ausdehnung (e) pro Kalorie:

$$e = \frac{0.005}{16.4},$$
$$\log e = 0.48413-4$$
$$e = 0.000304(8).$$

IV. Sauerstoff.

Bei der chemischen Dissoziation des Sauerstoffes wird die Amplitude der Sauerstoffatome um 0.063[5] ausgedehnt, wozu eine Dissoziationswärme von 83.9 Kalorien[6] auf ein Äquivalent, oder 167.8 Kalorien auf ein Grammatom nötig ist. Daraus ergiebt sich die Ausdehnung (e) pro Kalorie:

$$e = \frac{0.063}{167.8},$$
$$\log e = 0.57455-4$$
$$e = 0.000375(4).$$

Die Ausdehnungen des Sauerstoffes und Chlors müssen sich, wie im vorhergehenden ausgeführt wurde, umgekehrt wie die relativen Wärmen dieser Elemente verhalten oder, was aufs gleiche herauskommt, die Ausdehnung des Sauerstoffes mufs mit dem Ver-

---

[1] *Das Parallelogramm der Kräfte etc.*, S. 20.
[2] Ebendaselbst S. 19. — *Diese Zeitschr.* **14**, 164.
[3] Ebendaselbst S. 20.
[4] Ebendaselbst S. 20.
[5] Ebendaselbst S. 29.
[6] Ebendaselbst S. 30. — *Diese Zeitschr.* **14**, 164.

hältnisse zwischen der relativen Wärme des Sauerstoffes: 0.31095 und derjenigen des Chlors: 0.38324 multipliziert die Ausdehnung des Chlors, somit auch die des Broms und Fluors ergeben:

$$e = \frac{0.0003754 \cdot 0.31095}{0.38324},$$
$$\log e = 0.48371 - 4$$
$$e = 0.000304(6)$$

Die Ausdehnungen der Amplituden der Atome dieser verschiedenen Elemente pro Kalorie fallen bis mit der sechsten Dezimale zusammen und betragen im Mittel 0.000304(6). Man könnte diese Zahl passend den linearen atomistischen Ausdehnungskoëffizienten nennen.

Aus dem atomistischen linearen Ausdehnungskoëffizienten läfst sich der bekannte Ausdehnungskoëffizient der Gase, wie folgt, berechnen.

Nach den vorhergehenden Berechnungen beträgt die Ausdehnung der Amplitude bei einem Atome im Mittel 0.0003046, bei den zwei Atomen eines zweiatomigen Moleküls $2 \cdot 0.0003046 = 0.0006092$. Diese Ausdehnung ist eine schwingende, die, in eine fortschreitende, wie es die durch den Ausdehnungskoëffizienten gemessene Ausdehnung der Gase ist, verwandelt, doppelt so grofs sein mufs: $2 \cdot 2 \cdot 0.0003046 = 2 \cdot 0.0006092 = 0.0012184$. — Denn verwandeln wir z. B. die hin- und hergehende Bewegung eines kalorisch getriebenen Kolbens direkt, ohne Transmission, in eine fortschreitende von gleicher Art, so wird der Weg in fortschreitendem Sinne auf jede volle Schwingung und Kalorie doppelt so grofs. — Da ferner die Ausdehnung der Gase eine kubische, die Ausdehnung der Amplituden der Atome eine lineare ist, so mufs endlich jene noch dreimal so grofs sein als diese:

$$3 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 0.0003046 = 3 \cdot 0.0012184 = 0.00365$$

pro Kalorie. Wir haben aber gezeigt, dafs man bei Gasen von gleicher relativer Wärme stets von einem Volumen ausgehen kann, bei dem die Wärmeeinheit zugleich die Temperatureinheit ist; betrachtet man dies Volumen als Volumeneinheit, was ja frei steht, so fallen Ausdehnung pro Kalorie oder Grad und Ausdehnungskoëffizient zusammen, so dafs nach unserer Entwickelung der eigentliche kubische Ausdehnungskoëffizient der Gase $3 \cdot 2 \cdot 2 = 12$mal so grofs als der lineare atomistische Ausdehnungskoëffizient sein soll und es in Wirklichkeit ist:

$$3 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 0.0003046 = 12 \cdot 0.0003046 = 0.00365.$$

Direkte Bestimmungen haben bekanntlich 0.00366 ergeben.

Unsere Rechnungen beziehen sich auf lauter zweiatomige Gase, bei denen sowohl die Atomgewichte als auch die Molekulargewichte die Gewichte gleicher Volumen sind. Wir haben gezeigt, dafs die Ausdehnung der Amplituden der Atome gleicher Volumen bei der Dissoziation konstant ist und dafs man aus dieser Ausdehnung den Ausdehnungskoëffizienten der Gase berechnen kann; damit ist erwiesen, dafs das GAY-LUSSAC'sche Gesetz von der Ausdehnung der Amplituden der Atome bei der Dissoziation ebenso gut, wie von der Ausdehnung der Gase. —

Über das Jod, welches hier eventuell noch in Betracht käme, werde ich in einer meiner nächsten Mitteilungen berichten.

Zürich, im März 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. März 1897.

Über die Metallverbindungen des Pyridins und die Elektrolyse des Pyridins.

Von

LUDWIG PINCUSSOHN.

Die ersten genaueren Angaben über Pyridinsalze stammen aus dem Jahre 1858 von TH. ANDERSON,[1] dem Entdecker des Pyridins. Er fand, dafs das Pyridin grofse Neigung habe, Doppelsalze zu bilden, die meist leicht krystallisierten und das Metalloxyd in einem solchen Zustande enthielten, dafs es durch überschüssiges Pyridin nicht gefällt wurde.

Ein Golddoppelsalz erhielt er durch Zusatz von Goldchlorid zu einer Lösung von salzsaurem Pyridin als citronengelbes, krystallinisches Pulver, das sich aus heifsem Wasser in gelben Nadeln umkrystallisieren liefs. Das Salz entsprach der Formel $C_5H_5N.HCl.AuCl_3$. Wurde Pyridin in beträchtlichem Überschufs zu Zinksulfat gesetzt, so erfolgten Abscheidungen von Zinkoxyd. Bei Zusatz einer zur Neutralisation ungenügenden Menge von Salzsäure erfolgte Klarwerden der Flüssigkeit; durch rasches Umrühren fiel ein Doppelsalz aus. Auch Kupfersulfat bildete ein Doppelsalz. Dafs auch Mangan, Nickel, Eisenoxydul Doppelsalze bilden dürften, wird von ANDERSON erwähnt, näher untersucht hat er diese Salze nicht.

Ein Platindoppelsalz der Formel $C_{10}H_5N.HCl.PtCl_2$ erwähnt ANDERSON bereits in einer Arbeit des Jahres 1855: „Vorläufige Notiz über die Zersetzung der Platindoppelsalze der organischen Säuren.“[2]

Im Jahre 1883 beschrieb dann S. M. JÖRGENSEN[3] verschiedene Rhodiumverbindungen, denen er Formeln wie $Cl_4[Rh_2.8C_5H_5N]Cl_2$, $Cl_4[Rh_2.8C_5H_5N].2NO_3$, $Cl_4[Rh_2.8C_5H_5N]SO_4$ unterlegt. Im Jahre

---

[1] *Transact. Roy. Soc. Edinbourgh* [4] **21**, 571.

[2] *Lieb. Ann.* **96**, 199.

[3] *Journ. pr. Chem.* (1885) [2] **27**, 478.

1886 beschrieb derselbe[1] verschiedene Platinopyridinsalze. Für solche Salze stellte er z. B. die folgenden Formeln auf:

$$Pt\begin{matrix}C_5H_5N.Cl\\C_5H_5N.Cl\end{matrix}, \quad Pt\begin{matrix}C_5H_5N.C_5H_5N.Cl\\C_5H_5N.C_5H_5N.Cl\end{matrix}PtCl_2, \quad Pt\begin{matrix}C_5H_5N.NH_3.Cl\\NH_3.C_5H_5N.Cl\end{matrix}.H_2O.$$

Auch Silber- und Kupfersalze sind von JÖRGENSEN dargestellt und analysiert worden.[2] Aufser dem Salz der Formel $(Ag.2C_5H_5N)NO_3$ wurde noch ein anderes $(Ag.3C_5H_5N)NO_3$ erhalten, das sich als unbeständig erwies und leicht in das erstere überging. Von Kupfersalzen nennt JÖRGENSEN ein Cupriddipyridinsulfat $(Cu.4C_5H_5N)SO_4$, und das Cupriddipyridindithionat $(Cu.4C_5H_5N)S_2O_6$.

W. KÖNIGS und R. GEIGY[3] erwähnen qualitativ einige Metallsalze des Pyridins. Nach ihren Angaben giebt Pyridin selbst in stark verdünnter wässeriger Lösung mit Quecksilberchlorid eine krystallisierende Verbindung, die sich in kochendem Wasser löst und beim Erkalten in langen weifsen Nadeln ausscheidet; ebenso entsteht bei derselben Verdünnung mit Cadmiumchlorid nach mehrstündigem Stehen eine krystallisierende Verbindung, die sich in Bezug auf Löslichkeit in Wasser wie die Quecksilberverbindung verhält. Ebenso mit Quecksilberjodid. Sehr schwer löslich ist der Niederschlag, den Phosphorwolframsäure in einer sauren Lösung von Pyridin hervorruft. Analysen wurden nicht ausgeführt.

Doppelsalze aus Metallsalz und Pyridinsalz stellte MONARI[4] her. Aus Quecksilberchlorid und salzsaurem Pyridin erhielt er ein Doppelsalz der Formel $C_5H_5N.HCl.2HgCl_2$. Aus Pyridin und Quecksilberchlorid erhielt er $C_5H_5N.3HgCl_2$, und entsprechend $(C_5H_5N)_2CdJ_2$ und $(C_5H_5N)_2.ZnCl_2$.

WILHELM LANG[5] teilt die anorganischen Basen nach ihrem Verhalten zu Pyridin in zwei Teile. Aus der wässerigen Lösung der einen wie Eisenchlorid, Eisenoxydulsulfat, Aluminiumsulfat, Chromchlorid, Chromisulfat wird das Metall durch Pyridin als Hydroyxd gefällt; die Mehrzahl der übrigen Metalle bildet mit Pyridin Doppelverbindungen.

Unter den Salzen, die LANG erhielt, ist zuerst das Zinkchloridpyridin zu nennen $(ZnCl_2.2C_5H_5N)$. Beim Versetzen der wässerigen

---

[1] *Journ. pr. Chem.* (1886) [2] **33**, 504.
[2] l. c. S. 502.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1884) **17**, 594.
[4] *Rev. chim. med. farm.* **2**, 190.
[5] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1888) **21**, 1578.

Lösung von Zinkchlorid mit einem Überschuſs von Pyridin entstand ein Niederschlag, der aus siedendem, pyridinhaltigem Wasser in Centimeter langen, weiſsen, seideglänzenden Nadeln krystallisierte, die sich unter dem Mikroskop als faserige Aggregate erwiesen. Das Salz löste sich auch in siedendem Alkohol und krystallisierte bei ganz langsamem Erkalten in kurzen glasglänzenden Prismen mit domatischen oder pinakoïdalen Flächen. Wurde das Salz in Chlorwasserstoffsäure gelöst, so bildete sich beim Eindampfen das schwach gelblich gefärbte Doppelsalz $ZnCl_2.2(C_5H_5N.HCl)$, welches in kaltem Alkohol schwer löslich war.

Kupferchloridpyridin ($CuCl_2.2C_5H_5N$) wurde durch Versetzen der alkoholischen Lösung von Kupferchlorid mit Pyridin erhalten. Grünblaue, seidenglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 185°. Beim Eindampfen färbte sich die Flüssigkeit grün; es hinterblieben dunkelgelbe Prismen des Doppelsalzes $CuCl_2(2C_5H_5N.HCl)$, das aus Wasser umkrystallisiert werden konnte, beim Auflösen in siedendem Alkohol aber wieder in das einfache Salz ($CuCl_2.2C_5H_5N$) zurückverwandelt wurde.

Kupfersulfatpyridin ($CuSO_4.C_5H_5N.3H_2O$). Lang versetzte die wässerige Lösung von Kupfersulfat mit wenig Pyridin und erhielt einen Niederschlag, der sich in überschüssigem Pyridin mit tiefblauer Farbe löste. Beim Schütteln fiel das Doppelsalz in blauen mikroskopischen Nadeln aus. Aus Alkohol krystallisierte es in schönen himmelblauen Nadeln von starkem Seidenglanz.

Kupferchlorürpyridin erhielt Lang in zwei Modifikationen mit verschiedenem Pyridingehalt: $Cu_2Cl_2.4C_5H_5N$ und $Cu_2Cl_2.6C_5H_5N$.

Aus einer alkoholischen Lösung von Cadmiumchlorid wurden mit Pyridin Nadeln von Cadmiumchloridpyridin gefällt. Die Verbindung ($CdCl_2.2C_5H_5N$) krystallisierte in charakteristischen Nadeln.

Aus einer wässerigen Lösung von Cadmiumjodid erhielt er $CdJ_2.2C_5H_5N$.

Die Mehrzahl der genannten Salze ist nach Lang's Angaben sehr beständig und giebt das Pyridin verhältnismäſsig schwer ab. So verliert z. B. Kupfersulfatpyridin in 9 Stunden bei 100° nur eine Spur Pyridin, bei 120—130° in 2 Stunden 5.6 %, in derselben Zeit bei 140—150° 17.4 % Pyridin. Lang stellte noch ein Quecksilberchloridpyridin $HgCl_2.C_5H_5N$ her, ein entsprechendes Nitrat der Formel $Hg(NO_3)_2C_5H_5N$; ferner Verbindungen des Calciumchlorids, Kobaltchlorürs, des Ferrosulfates und des Nickelsulfates mit Pyridin.

LADENBURG[1] (Über Pyridin- und Piperidinbasen) beschrieb ausführlich das schon erwähnte Quecksilberchlorid-Pyridinchlorhydrat ($C_5H_5N.HCl.2HgCl_2$), das er zur Reinigung und Charakterisierung des Pyridins als sehr geeignet empfiehlt. Ein hergestelltes Platindoppelsalz war in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht löslich, ein Golddoppelsalz — kleine Prismen — war auch in heifsem Wasser schwer in Lösung zu bringen.

Ein Quecksilbersalz der Formel $C_5H_5N.HgCl_2$ erhielt auch HERMANN THOMS,[2] und zwar nicht wie LANG, aus wässeriger, sondern aus alkoholischer Pyridinlösung.

LACHOWICZ und BANDROWSKI[3] stellten ein Zinkdoppelsalz der Formel $(2C_5H_5N).ZnCl_2 + 2H_2O$ her.

ARTHUR M. COMEY und F. W. SMITH[4] (Silicotetrafluorides of certain bases) liefsen Siliciumtetrafluorid auf verschiedene Basen einwirken. Indem sie Siliciumtetrafluorid in eine Lösung von Pyridin in Benzol leiteten, erhielten sie als voluminösen Niederschlag, der mit Benzol gewaschen und dann getrocknet wurde, ein Salz der Formel $(C_5H_5N)_2SiFl_4$. $(3C_5H_5N.)(SiFl_4)_2$ wurde durch Sublimation des ersteren erhalten.

A. CLASSEN und B. ZAHORSKY[5] erhielten durch Umsetzung des gelben Ammonsalzes $2PbCl_4.5NH_4Cl$ mit heifser Pyridinlösung gelbe Nadeln von Bleitetrachloridpyridinchlorhydrat ($2PbCl_4.5C_5H_5N.HCl$). Aufserdem wurden die Salze $3PbCl_2.4C_5H_5N$ und $3PbCl_2.4C_5H_5N.HCl$ dargestellt.

Endlich hat noch STANISLAUS v. LASCYNSKI[6] einige Pyridinsalze beschrieben: Lithiumchloridpyridin ($LiCl.2C_5H_5N$) und Jodsilberpyridin.

Über die Elektrolyse des Pyridins hat im April 1896 FELIX B. AHRENS[7] eine Arbeit veröffentlicht, deren Resultate auch schon in das vorher erschienene Lehrbuch desselben[8] aufgenommen sind. Wird Pyridin in etwa der zehnfachen Menge 10 %iger Schwefelsäure gelöst und in einer von 10 %iger Schwefelsäure umgebenen Thonzelle

---

[1] *Lieb. Ann.* (1888) **247**, 5.
[2] *Pharm. Centralh.* **29**, 317—319.
[3] *Monatsh. Chem.* **9**, 510—517.
[4] *Amer. chem. Journ.* **10**, 294.
[5] *Diese Zeitschr.* **4**, 101—110.
[6] Inaug.-Diss. 1894.
[7] *Zeitschr. Elektrochemie* (1896) **2**, Heft 26.
[8] AHRENS, *Handbuch der Elektrochemie.*

mit einer Bleikathode und einer Stromdichte $ND_{100} = 12$ Ampère elektrolysiert, so beobachtet man bei normalem Verlauf längere Zeit gar keine Wasserstoffentwickelung; erst allmählich nimmt dieselbe zu und wird schliefslich sehr stürmisch. Die Temperatur steigt bis gegen 55°. Wird die Reaktion nicht zu früh unterbrochen, so gelingt es, fast alles Pyridin zu reduzieren und etwa 95 % der Theorie an Piperidin zu gewinnen. Die Reduktion kann ohne Schaden ohne Diaphragma ausgeführt werden. Auffälligerweise versagte nach längerem Gebrauch der Bleiplatten als Kathoden die Reaktion häufig gänzlich, es trat dann gleich nach Stromschlufs heftige Wasserstoffentwickelung und keine oder nur geringe Reduktion ein. Wurde das Pyridin in konz. Schwefelsäure gelöst und im Kathodenraum der Stromwirkung ausgesetzt, so konnte nur Schwefelabscheidung und Schwefelwasserstoffentwickelung, sonst aber keine Reaktion festgestellt werden. Wurde aber die Lösung von Pyridin in konz. Schwefelsäure mit etwas Wasser verdünnt an einer Platinkathode mit niedrigen Stromdichten elektrolysiert, so zeigte sich bald eine Steigerung der Spannung, als deren Ursache sich ein brauner Überzug auf der Kathode herausstellte. Derselbe wurde ab und zu abgestrichen und die Elektrolyse so lange fortgesetzt, bis sich kein Niederschlag mehr auf dem Platinbleche abschied. Diese Substanz wurde ausgewaschen, getrocknet und zerrieben. Sie stellte so ein hellbraunes, amorphes Pulver dar, das in gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, sowie in Säuren und Alkalien unlöslich war. Es wurde ohne jede Reinigung analysiert. Aus den gefundenen Zahlen konstruierte Ahrens die Formel $C_7H_{16}N.SO_4$, ohne freilich zu leugnen, dafs diese des Beweises noch sehr bedürftig, und das Entstehen eines solchen Körpers durch nichts begründet wäre. Ahrens erhielt diesen Körper nur zweimal, spätere Versuche waren in dieser Hinsicht völlig fruchtlos. Er meint, dafs die Bildung dieses Körpers hauptsächlich von der Konzentration der Schwefelsäure abhänge.

Das D.R.-P. 90308 Kl. 12 von E. Merck in Darmstadt (Verfahren zur Darstellung von Piperidin aus Pyridin [und von Dihydrochinolin aus Chinolin]) enthält dieselben Angaben wie die Ahrens'sche Arbeit mit geringfügigen Änderungen, z. B. ist für ND_{100} hier nicht 12 Amp. sondern 10 Amp. angegeben.

Um Pyridin als solches in seinen Verbindungen direkt zu bestimmen, sind verschiedene Titrationsmethoden vorgeschlagen worden.

Die ältere ist von K. E. SCHULZE[1] angegeben worden. Als Indikator dient Eisenchlorid, aus welchem durch Pyridin rotbraunes Eisenoxydhydrat gefällt wird. Mit Normalschwefelsäure wird dann bis zum völligen Verschwinden des Niederschlages zurücktitriert.

LANG giebt folgende Methode an: Eine abgewogene Menge der pyridinhaltigen Substanz wird in überschüssiger Normalsäure gelöst, Dimethylanilinorange als Indikator zugesetzt und mit $^1/_5$-norm. Pyridinlösung zurücktitriert. Die weinrote Färbung der sauren Lösung geht beim geringsten Überschuſs von Pyridin in goldgelb über. Der Farbenumschlag erschien schärfer, als mit überschüssiger Pyridinlösung versetzt und mit Normal-Salzsäure zurücktitriert wurde. Der Indikator soll in äuſserster Verdünnung angewendet werden. Auſser dem oben genannten erwies sich kein Indikator als geeignet.

Es wurde nun, in Anlehnung an CLASSEN und ZAHORSKY, versucht, ein Bleichloridpyridin herzustellen. Zu diesem Zweck wurde siedendes Pyridin mit Bleichlorid versetzt und dann filtriert. Im Filtrat schieden sich nach einigem Stehen weiſse Nadeln aus, die abgesaugt und getrocknet wurden. Das Salz war an der Luft sehr zerflieſslich und roch deshalb stark nach Pyridin. Es wurde infolgedessen möglichst schnell analysiert. Zur Pyridinbestimmung wurde das Pyridin direkt mit $^1/_{10}$-norm. Salzsäure titriert. Als Indikator diente Methylorange. Versuche, die mit Lackmus angestellt wurden, ergaben ein abweichendes und, wie sich herausstellte, falsches Resultat. Das Blei wurde elektrolytisch bestimmt. Das Salz entsprach der Formel $4PbCl_2.3C_5H_5N$.

	Gefunden:	Berechnet:
Pb	61.18 %	61.26 %
C_5H_5N	17.79 „	17.62 „

Bleinitratpyridin. Kochendes Pyridin wurde mit reinem, festem Bleinitrat versetzt, bis sich nichts mehr löste. Hierbei erwies sich Bleinitrat als ziemlich leicht in Pyridin löslich. Es wurde dann durch ein Heiſswasserfilter filtriert. Das Filtrat enthielt reichliche Mengen von Blei und Pyridin und gab bei Zusatz von Wasser einen starken weiſsen Niederschlag, der nicht genauer untersucht wurde. Nach kurzem Stehen schied sich aus dem Filtrat ein weiſses Salz ab, das abgesaugt und im Exsiccator über Schwefelsäure ge-

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20**, 3391.

trocknet wurde. Es zeigte eine deutliche kleinkrystallinische Struktur. An der Luft war es, wie das vorhergehende Salz, leicht zersetzlich unter Verlust von Pyridin. Es wurde daher möglichst schnell zur Analyse gebracht. Diese ergab die Formel $Pb(NO_3)_2.2C_5H_5N$.

	Gefunden:	Berechnet:
Pb	42.63 %	42.42 %
C_5H_5N	32.16 „	32.38 „

Bleijodidpyridin wurde hergestellt, indem Bleijodid zu siedendem Pyridin gesetzt wurde, so lange noch etwas in Lösung ging. Die Lösung erfolgte sehr schwierig, durch andauerndes Kochen gelang es, etwas gröſsere Mengen gelöst zu erhalten. Es wurde vom überschüssigen Bleijodid abfiltriert; im Filtrat schieden sich weiſse Kryställchen des Salzes aus, die nicht quantitativ analysiert wurden.

Meine weiteren Versuche bezogen sich nun darauf, Verbindungen von Metallsalzen mit Pyridinsalzen herzustellen.

Zu diesem Zwecke wurden als Ausgangsmaterial erst die einfachen, schon von Anderson (s. oben) beschriebenen Pyridinsalze hergestellt.

Pyridinchlorhydrat wurde erhalten, indem Pyridin mit Salzsäure übersättigt und dann abgedampft wurde. Die zurückbleibende krystallinische Masse wurde aus heiſsem Alkohol umkrystallisiert. Es bildeten sich weiſse Tafeln, die aber an der Luft leicht zerflieſslich waren und darum stets im Exsiccator aufbewahrt wurden.

Zur Herstellung von Pyridinnitrat erwies sich das von Anderson angegebene Verfahren als nicht praktisch, dieselbe gelang jedoch durch Übersättigen von Pyridin mit gewöhnlicher Salpetersäure und Abdampfen. Das Salz wurde in schön ausgebildeten, bis 10 cm langen Nadeln erhalten, die dann aus heiſsem Alkohol sehr leicht umkrystallisiert wurden. Das Salz ist nicht zersetzlich.

Auch bei der Herstellung des schwefelsauren Pyridins versagte die Vorschrift Anderson's, ein neutrales Gemisch von Pyridin und Schwefelsäure auf dem Wasserbade abzudampfen. Es konnte auf diesem Wege trotz vielfacher Versuche keine krystallinische Masse erhalten werden. Gute Resultate wurden dagegen erzielt, wenn in konz. Schwefelsäure unter ständigem Umrühren immer kleine Mengen von Pyridin eingetragen wurden, bis die ganze Lösung krystallinisch erstarrt war. Es war angebracht, durch Umgeben des Gefäſses mit einer Kältemischung jede gröſsere Erwärmung zu vermindern. Die ausgeschiedene krystallinische Masse wurde aus heiſsem Alkohol

umkrystallisiert; sie war leicht zerfliefslich und mufste deshalb im Exsiccator aufbewahrt werden.

Doppelsalze des Pyridinchlorhydrates.

Bleichloridpyridinchlorhydrat.

Pyridinchlorhydrat wurde in Wasser gelöst und hierzu Bleichlorid gesetzt, bis sich nichts mehr löste. Es wurde filtriert und stehen gelassen. Es schieden sich bald Krystalle aus, die abgesaugt und getrocknet wurden, zuletzt im Exsiccator über konz. Schwefelsäure. Das trockene, völlig geruchlose Salz repräsentierte feine, glänzende, weifse Nadeln; auch beim längeren Stehenlassen an der Luft trat keine Zersetzung ein. Bei der Analyse wurde Blei elektrolytisch bestimmt; Chlor gewichtsanalytisch und mafsanalytisch (Rhodanammonmethode nach VOLHARD). Zur Bestimmung des Pyridins, das hier an eine Säure gebunden ist, mufste dasselbe erst aus seinem Salze freigemacht werden. Zu diesem Zwecke wurde ein ähnlicher Apparat benutzt, wie er zur Bestimmung des Ammoniaks in Ammonsalzen üblich ist. Durch Kochen mit Kalilauge wird das Pyridin aus seiner Verbindung ausgetrieben; es destilliert über und wird in Vorlagen durch eine abgemessene überschüssige Menge $^1/_{10}$-norm.-Salzsäure, die mit Methylorange als Indikator versetzt ist, absorbiert. Sobald alles Pyridin übergegangen ist, wird die Reaktion unterbrochen, die überschüssige Normal-Salzsäure mit $^1/_{10}$-norm.-Kalilauge zurücktitriert, und daraus das Pyridin berechnet. Die Methode gab, wie durch viele Versuche festgestellt wurde, zuverlässige Resultate.

Für das Bleichloridpyridinchlorhydrat wurde die Formel $2PbCl_2.C_5H_5N.HCl + 2H_2O$ ermittelt.

	Gefunden:	Berechnet:
Pb	58.29 %	58.36 %
Cl	25.27 „	25.14 „
C_5H_5N	11.26, 11.28 %	11.19 „

Trotz wiederholter Versuche gelang es nicht, ein Bleichloridpyridinchlorid der Formel $3PbCl_2.4C_5H_5N.HCl$ (s. oben CLASSEN und ZAHORSKY) zu erhalten.

Eisenchloridpyridinchlorhydrat.

Eine Lösung von Pyridinchlorhydrat wurde mit überschüssigem festen Eisenchlorid versetzt, vom nicht gelösten abfiltriert und stehen

gelassen. Es schieden sich bald Krystalle aus, die mit kaltem Wasser ausgewaschen, abgesaugt, zwischen Fliefspapier abgeprefst und endlich im Exsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet wurden. Im trockenen Zustande zeigte das Salz schöne, seidenglänzende, gelbbraune Nadeln, die sich unter dem Mikroskop als Aggregate kleiner Kryställchen erwiesen. Es zersetzte sich an der Luft ebenso wenig wie die vorherbeschriebene Verbindung. Das Salz entsprach der Formel $Fe_2Cl_6.3C_5H_5N.HCl.3H_2O$.

Die Analysen, bei denen Eisen als Oxydhydrat, die anderen Bestandteilen nach den oben beschriebenen Methoden bestimmt wurden, ergaben:

	Gefunden:	Berechnet:
Fe	15.42, 15.43 %	15.44 %
Cl	44.17 %	44.01 „
C_5H_5N	32.44 „	32.64 „

Baryumchloridpyridinchlorhydrat.

Die wässerige Lösung von Pyridinchlorhydrat wurde mit Baryumchlorid versetzt und filtriert. Im Filtrat schieden sich weifse Krystalle aus, die abgesaugt und getrocknet wurden. Die gut ausgebildeten Krystalle erwiesen sich als luftbeständig; sie waren glänzend, farblos und durchscheinend. Das Salz löste sich sehr leicht in heifsem, schwerer in kaltem Wasser; auch in verdünnten Mineralsäuren war es leicht löslich. Durch Analyse wurde für das Salz die Formel $(BaCl_2)_3.C_5H_5N.HCl.H_2O$ ermittelt.

	Gefunden:	Berechnet:
Ba	54.05, 54.17 %	54.29 %
Cl	32.54 %	32.76 „
C_5H_5N	10.28 „	10.44 „

Magnesiumchloridpyridinchlorhydrat

wurde auf gleiche Weise hergestellt. Das Salz war aufserordentlich voluminös und zerfliefslich. Beim Stehen an der Luft zerflofs die ursprünglich gut charakterisierte krystallinische Masse vollständig, wobei Pyridin entwich. Die Bestandteile des Salzes wurden infolge der grofsen Unbeständigkeit nur qualitativ festgestellt.

Silberchloridpyridinchlorhydrat,

weifse, kleinkrystallinische Masse.

Aus Pyridinchlorhydrat mit Manganchlorür ($MnCl_2$) konnten zwei Salze dargestellt werden.

Manganchlorürdipyridinchlorhydrat

wurde erhalten, indem die wässerige Lösung von Pyridinchlorhydrat mit reinem Manganchlorür versetzt wurde, und dann, wie oben beschrieben, vom ungelösten abfiltriert, und die im Filtrat ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und getrocknet wurden. Das Salz war gelb gefärbt. Es löste sich leicht in Wasser und Alkohol, verlor aber hierbei seine Färbung, die in rosa überging. In Äther war es unlöslich. Es gelang nicht, das Salz unverändert umzukrystallisieren. Sein Schmelzpunkt liegt bei 170—175°. Dem Salz ist die Formel $MnCl_2.2C_5H_5N.HCl$ zuzuschreiben.

	Gefunden:	Berechnet:
Mn	15.53 %	15.41 %
C_5H_5N	43.95 „	44.25 „

Manganchlorürpyridinchlorhydrat.

Manganchlorür ($MnCl_2$) und Pyridinchlorhydrat wurden im Verhältnis ihrer Molekulargewichte in Wasser gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade abgedampft. Der feste Körper, welcher hierbei zurückblieb, wurde getrocknet, in Alkohol gelöst und filtriert. Im Filtrat schieden sich bald Krystalle aus, die abgesaugt und getrocknet wurden. Das mattrosa gefärbte Salz zersetzte sich, wie auch das vorige, beim Stehen an der Luft nicht. Es konnte, entgegen dem oben beschriebenen, aus Wasser und Alkohol unverändert umkrystallisiert werden. Durch die Analyse wurde dafür die Formel $MnCl_2.C_5H_5N.HCl$ festgestellt.

	Gefunden:	Berechnet:
Mn	22.65 %	22.73 %
C_5H_5N	32.48 „	32.64 „

Doppelsalze des Pyridinnitrates.

Silbernitratpyridinnitrat.

Zu seiner Darstellung wurde eine Lösung von Pyridinnitrat in Wasser mit Silbernitrat versetzt, auf dem Wasserbade abgedampft, und der zurückbleibende feste Körper in heifsem Wasser gelöst. Es wurde filtriert, die sich aus dem Filtrat leicht ausscheidenden Krystalle abgesaugt und getrocknet; endlich wurde das Salz aus

heiſsem Alkohol umkrystallisiert. Es war leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Das Salz bildete schön ausgeprägte, seidenglänzende Nadeln, zum Teil von sehr beträchtlicher Länge. Unter dem Mikroskop konnte man häufig garbenförmige Zusammenlagerungen beobachten. Das Salz war an der Luft nicht zersetzlich. Wurde es in einem Porzellantiegel über dem Bunsenbrenner erhitzt, so fand leicht Reduktion statt; es erfolgte die Bildung eines deutlichen Silberspiegels.

Das Salz entsprach der Formel $5AgNO_3.3C_5H_5N.HNO_3$.

	Gefunden:	Berechnet:
Ag	42.16 %	42.32 %
C_5H_5N	18.72 „	18.57 „

Uranylnitratpyridinnitrat

wurde durch Abdampfen einer Lösung der beiden Komponenten auf dem Wasserbade als fester, amorpher Körper gewonnen, der dann in heiſsem Wasser gelöst wurde und daraus beim Stehenlassen leicht auskrystallisierte. Die abgesaugten und getrockneten Krystalle wurden noch aus heiſsem Alkohol umkrystallisiert. Sie zeigten gelbe Färbung, waren gut ausgebildet und zersetzten sich beim Stehen an der Luft nicht. Das Salz löste sich leicht in Wasser und Alkohol, dagegen war es in Äther unlöslich. Unter dem Mikroskop sah man hübsch ausgebildete Nadeln, die federförmig angeordnet waren. Das Salz entsprach der Formel: $UrO_2(NO_3)_2.3C_5H_5N.HNO_3.2H_2O$ gemäſs den Analysenresultaten:

	Gefunden:	Berechnet:
Ur	27.83 %	27.97 %
C_5H_5N	27.48 „	27.62 „

Kupfernitratpyridinnitrat

wurde genau wie das vorhergehende Salz dargestellt und ebenfalls aus heiſsem Alkohol umkrystallisiert. Die blauen Krystalle waren gut ausgebildet. Sie waren löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. An der Luft zeigte das Salz sich beständig. Bei mikroskopischer Untersuchung sah man lange prismatische Nadeln, die besonders häufig garbenförmige Anordnung zeigten. Das Salz wurde nur qualitativ untersucht.

Zur Herstellung des

Bleinitratpyridinnitrat

wurde die wässerige Lösung des Pyridinnitrates mit festem Blei-

chlorid in reichlicher Menge versetzt, sodann vom ungelösten abfiltriert und stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden nach der üblichen Methode behandelt. Die gelben Krystalle waren an der Luft ziemlich leicht zersetzlich und rochen deshalb nach Pyridin. Für das Salz wurde die Formel: $Pb(NO_3)_2C_5H_5N.HNO_3$ festgestellt.

	Gefunden:	Berechnet:
Pb	43.51 %	43.64 %
C_5H_5N	16.87 „	16.75 „

Bei längerem Stehen an der Luft ging Pyridin fort; zurück scheint schliefslich einfaches Bleinitrat (PbN_2O_6) zu bleiben. Dieses Resultat ergiebt sich aus mehreren ausgeführten Bleibestimmungen des Salzes, das längere Zeit frei an der Luft gelegen hatte. Die Ergebnisse waren:

	Gefunden:		Berechnet
	I.	II.	für $Pb(NO_3)_2$:
Pb	59.48 %	60.92 %	62.42 %

Die erste Analyse wurde früher ausgeführt. Es ist leicht ersichtlich, dafs der Bleigehalt einer Grenze, nämlich dem Bleigehalt des einfachen Nitrates zustrebt. Die letzten Reste Pyridin scheinen schwierig aus dem Salze heraus zu gehen, da die Zersetzung, welche anfangs sehr schnell erfolgte, später so langsam weiterging, dass in der That reines Bleinitrat nicht erhalten wurde.

Kobaltnitratpyridinnitrat

wurde hergestellt, indem ungefähr 2 Teile Kobaltnitrat mit 3 Teilen Pyridinnitrat in Wasser gelöst, abgedampft, der feste Rückstand mit heifsem Wasser aufgenommen, filtriert und stehen gelassen wurde. Es schieden sich im Filtrat schöne rote Krystalle aus, die abgesaugt und getrocknet wurden. Das Salz erwies sich als beständig; auch bei längerem Liegen an der Luft wurde es nicht zersetzt. Formel: $Co(NO_3)_2.3C_5H_5N.HNO_3$.

	Gefunden:	Berechnet:
Co	9.65 %	9.54 %
C_5H_5N	39.07 „	38.98 „

Strontiumnitratpyridinnitrat

wurde leicht aus Strontiumnitrat und Pyridinnitrat erhalten. Es bildete ein weifses, in gut ausgebildeten Formen krystallisierendes

Salz, das völlig geruchlos war, sich auch an der Luft nicht zersetzte. Es entsprach der Formel: $Sr(NO_3)_2.C_5H_5N.HNO_3$.

	Gefunden:	Berechnet:
Sr	24.66 %	24.75 %
C_5H_5N	22.50 „	22.35 „

Doppelsalze des Pyridinsulfates.

Nickelsulfatpyridinsulfat.

Nickelsulfat und Pyridinsulfat wurden in Wasser gelöst und die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in heifsem Wasser aufgenommen und filtriert. Im Filtrat schieden sich grüne Krystalle aus, die abgesaugt, zwischen Fliefspapier abgeprefst und endlich im Exsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet wurden. Das Salz war vollkommen geruchlos; beim Stehen an der Luft konnte keine Zersetzung durch Pyridinabgang wahrgenommen werden, doch verwitterte das Salz leicht an der Oberfläche, indem es einen Teil seines Krystallwassers verlor. Formel: $3NiSO_4.2C_5H_5N.H_2SO_4.10H_2O$.

	Gefunden:	Berechnet:
Ni (Mittel)	17.58 %	17.47 %
C_5H_5N	15.71 „	15.86 „

Nickel wurde sowohl gewichtsanalytisch wie auch elektrolytisch aus ammoniakalischer Lösung bestimmt.

Kobaltsulfatpyridinsulfat

wurde auf analoge Weise wie das vorhergehende Salz erhalten. Es bildete einen roten, mikrokrystallinischen Körper ohne ausgeprägten Charakter. Es war, wie das obige, völlig geruchlos und liefs beim Stehen an der Luft kein Pyridin fortgehen. Formel: $4CoSO_4.C_5H_5N.H_2SO_4.10H_2O$.

	Gefunden:	Berechnet:
Co	23.63 %	23.84 %
SO_4	49.24 „	49.35 „
C_5H_5N	8.20 „	8.12 „

Auch hier wurde das Kobalt elektrolytisch aus ammoniakalischer Lösung unter Zusatz von schwefelsaurem Ammon abgeschieden.

Es wurde versucht, Doppelsalze des Bleisulfates und des Baryumsulfates zu erhalten. Es war dies aber nicht möglich.

Zinksulfatpyridinsulfat.

Es wurden zu diesem Zwecke die Komponenten in Wasser gelöst und auf dem Wasserbade abgedampft. Aus der filtrierten Lösung des so gebildeten festen Körpers schieden sich weifse Krystalle aus, die abgesaugt und getrocknet wurden. Die zuerst durchsichtigen, glänzenden Krystalle verwitterten leicht beim Liegen an der Luft; sie wurden undurchsichtig und glanzlos. Pyridin ging jedoch hierbei nicht fort. Durch eine an auserlesenen, frischen Krystallen ausgeführte Analyse wurde für das Salz die Formel: $3ZnSO_4.2C_5H_5N.H_2SO_4.2H_2O$ ermittelt.

	Gefunden:	Berechnet:
Zn	15.72 %	15.87 %
SO_4	40.47 „	40.29 „
C_5H_5N	13.20 „	13.27 „

Eisenoxydulsulfatpyridinsulfat.

Reines Eisensulfat und Pyridinsulfat wurden in viel heifsem Wasser gelöst, ein Teil des Wassers abgedampft und dann filtriert. Es schieden sich im Filtrat langsam durchsichtige weifse Krystalle aus, die ähnlich dem einfachen Eisensalz krystallisierten. Diese wurden abgesaugt, zwischen Filtrierpapier abgeprefst und getrocknet. An der Luft veränderte sich das Salz sehr leicht; es fing an, an der Oberfläche zu verwittern und nahm einen fast körnigen Habitus an. In Alkohol und Wasser war es leicht löslich.

Formel: $8FeSO_4.C_5H_5N.H_2SO_4 + 3H_2O$.

	Gefunden:	Berechnet:
Fe	23.39 %	23.18 %
SO_4	44.49 „	44.72 „
C_5H_5N	4.04 „	4.09 „

Doch dürfte es, infolge der sehr komplizierten Formel, dahingestellt bleiben, ob man es hier mit einem einheitlichen Körper zu thun hat.

Aluminiumsulfatpyridinsulfat

wurde auf ähnliche Weise wie die vorhergehenden Verbindungen hergestellt. Es bildete eine weifse, glanzlose, mikrokrystallinische Masse, die schon bei längerem Liegen an der Luft zerflofs, bedeutend schneller bei etwas erhöhter Temperatur zu einer klebrigen Masse, die stark nach Pyridin roch. Es war leicht löslich in Wasser

und Alkohol und wurde auch aus letzterem unverändert umkrystallisiert.

Das Salz entsprach der Formel: $Al_2(SO_4)_3.4C_5H_5N.H_2SO_4 + 6H_2O$.

	Gefunden:	Berechnet:
Al	4.78 %	4.65 %
C_5H_5N	27.20 „	27.29 „

Kupfersulfatpyridinsulfat

Es wurden zur Synthese die Mengen der Komponenten im Verhältnis der Molekulargewichte gewählt. Das Salz bildete blaue, gut ausgebildete, dem einfachen Kupfersulfat ähnliche Krystalle, die in Wasser sehr leicht löslich waren, und deshalb nur schwierig, nachdem man sie mehrere Tage hatte stehen lassen, sich aus der Lösung ausschieden. Aus Alkohol konnten sie gut umkrystallisiert werden. Das Salz war vollständig geruchlos und zerflofs an der Luft nicht. Dagegen fing es bei längerem Liegen an der Luft an, durch Krystallwasserabgang etwas zu verwittern. Es bildete sich eine weifse Schicht an der Oberfläche, wie bei dem einfachen Kupfersalz. Es dürfte daher wohl auch das Doppelsalz in wasserfreiem Zustande farblos sein.

Das Salz hatte die Formel: $3CuSO_4.C_5H_5N.H_2SO_4.18H_2O$.

	Gefunden:	Berechnet:
Cu	19.63 %	19.33 %
SO_4	39.47 „	39.28 „
C_5H_5N	8.20 „	8.08 „

Im allgemeinen hat man also in den Metalldoppelsalzen des Pyridinchlorhydrates, des Pyridinnitrates und des Pyridinsulfates gut charakterisierte krystallinische Verbindungen vor sich. Die meisten derselben sind an der Luft durchaus beständig, nur einige verwittern oder zerfliefsen und geben dabei auch Pyridin ab. Zum gröfsten Teil sind diese Körper daher auch geruchlos.

Die zuerst beschriebenen Verbindungen dagegen, in denen einfach Pyridin an ein Metallsalz angelagert ist, sind recht unbeständig. Sie verlieren leicht ihr Pyridin oder einen grossen Teil davon und riechen daher ziemlich stark.

Für diese letzteren Salze wurde auch eine neue Herstellungsmethode ausgeführt. Es stellte sich heraus, dafs in den wässerigen Lösungen der einfachen Pyridinsalze (Pyridinchlorhydrat etc.) Metall-

oxyde zum Teil leicht löslich sind. Um einige Beispiele anzuführen, gelang es, das schon beschriebene

Bleichloridpyridin

auf folgende Weise darzustellen. In die wässerige Lösung des Pyridinchlorhydrates wurde reichlich Bleioxyd eingetragen, das sich ziemlich leicht löste. Es wurde abfiltriert; im Filtrat waren grofse Mengen Pyridin und Blei nachzuweisen. Beim Stehenlassen schieden sich Krystalle des oben beschriebenen Salzes aus.

Ebenso konnte das

Bleinitratpyridin

durch Lösen von Bleioxyd in Pyridinnitrat leicht erhalten werden. Dagegen gelang auf demselben Wege die Synthese des Bleisulfatpyridins nicht.

Zum Schlusse der rein chemischen Untersuchungen wurde noch versucht, einige der noch nicht dargestellten einfachen Pyridinsalze zu erhalten.

Pyridinphosphat.

Reine Phosphorsäure von ungefähr Syrupkonsistenz wurde bis zur neutralen Reaktion mit Pyridin versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft, bis sich ein dicker schwerbeweglicher Syrup gebildet hatte. Trotz aller Versuche gelang es im Anfang nicht, einen festen Körper zu erhalten; erst nach sehr langem Stehen erstarrte er zu einer amorphen Masse, die sich aber als ziemlich beständig erwies, an der Luft nur in geringem Mafse zerflofs und nicht nach Pyridin roch. Es gelang nicht, durch Umkrystallisieren die Verbindung krystallinisch zu erhalten.

Das Salz entsprach der Formel: $2H_3PO_4.C_5H_5N.H_2O$.

	Gefunden:	Berechnet:
H_3PO_4	66.66 %	66.89 %
C_5H_5N	26.87 „	26.96 „

Um das

Pyridinwolframat

darzustellen, wurden berechnete Mengen von Pyridinsulfat und Natriumwolframat in Wasser gelöst. Beim Zusammenbringen der beiden klaren Lösungen bildete sich ein starker weifser Niederschlag, der auf der Saugpumpe abfiltriert und mit ca. 50 % kaltem Alkohol ausgewaschen wurde. Er war unlöslich in Alkohol, leicht löslich

in heifsem, schwerer in kaltem Wasser. Aus heifsem Wasser konnte er umkrystallisiert werden, behielt jedoch hierbei denselben mikrokrystallinischen Habitus.

Formel: $2WO_2(OH)_2.C_5H_5N$.

	Gefunden:	Berechnet:
W	63.50 %	63.56 %
C_5H_5N	13.35 „	13.64 „

Pyridinmolybdat

endlich wurde hergestellt, indem Molybdänsäure mit Natronlauge versetzt wurde, die Lösung des so gebildeten Natriummolybdates filtriert und mit einer filtrierten Lösung von Pyridinsulfat oder Pyridinacetat versetzt wurde. Der weifse Niederschlag, welcher hierbei ausfiel, wurde abgesaugt und mit verdünntem Alkohol nachgewaschen. Das Salz war in heifsem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich.

Formel: $3MoO_2(OH)_2.C_5H_5N$.

	Gefunden:	Berechnet:
Mo	51.17 %	50.97 %
C_5H_5N	14.07 „	13.98 „

Elektrochemischer Teil. Ich beabsichtigte, nach Wiederholung der Ahrens'schen Versuche auf denselben weiterzubauen; durch die abweichenden Ergebnisse aber, die ich erhielt, wurde ich gezwungen, mich mit diesen Versuchen eingehender zu beschäftigen.

Als Zersetzungsgefäfs benutzte ich ein kleines, rundes Elementenglas, als Diaphragma eine runde Thonzelle. Die Elektroden wurden bei den ersten Versuchen aus Blei gewählt, die Anode von der Höhe der Flüssigkeitsschicht umgab rings die Thonzelle; in dieser hatte die Kathode, ein Bleiblech von ca. 34 qcm Oberfläche, Platz gefunden. In der Thonzelle befand sich eine Lösung von 1 Teil Pyridin in 10 Teilen 10 %iger Schwefelsäure, um die Zelle herum eine 10 %ige Schwefelsäurelösung, genau den Ahrens'schen Angaben entsprechend.

Versuch I. $ND_{100} = 12$ Amp. Die Pyridinsulfatlösung im Kathodenraum zeigte anfangs eine Temperatur von 20° C. Gleich zu Beginn der Elektrolyse zeigte sich lebhafte Wasserstoffentwickelung, die sehr bald zunahm. Die Temperatur im Kathodenraum stieg dabei zuerst langsam auf 30°, dann sehr schnell bis 80° und

wieder langsam bis fast 100°, wo sie dann konstant bis zum Ende der Elektrolyse blieb.

Die Stromstärke (J), die zuerst 4 Amp. betrug, nahm langsam ab. Sobald die Temperatur stieg, zeigten sich auch starke Schwankungen des Ampèremeters, die sich regelmäfsig in kurzen Zwischenräumen wiederholten. Indessen nahm die Flüssigkeit in der Thonzelle, wohl hauptsächlich durch Verdunstung infolge der starken Wärmeentwickelung, langsam ab. Nach ca. $3^1/_2$ Stunden war J auf 0.3 Amp. gefallen. Es wurde nun ausgeschaltet. An der Kathode befand sich ein dichter brauner Überzug, der wohl mit dem von Ahrens beschriebenen identisch war. Er erwies sich als unlöslich in allen Lösungsmitteln und zeigte durchaus kein charakterisiertes Aussehen, liefs sich aber leicht trocknen und zu einem hellbraunen Pulver verreiben. Dieser Körper dürfte wohl als Verharzung aufgefafst werden. In der geringen, im Kathodenraum zurückgebliebenen Flüssigkeit konnte kein Piperidin nachgewiesen werden.

Versuch II. Die Bedingungen waren genau wie bei I gewählt. $ND_{100} = 12$ Amp. Es wurden in kurzen Zwischenräumen Beobachtungen angestellt, und zwar von der Temperatur im Kathodenraume (t) und der Stromstärke (J). Die erhaltenen Resultate waren folgende:

Anfang 12^{20}.

Zeit	t	J	Zeit	t	J
12^{30}	36.5°	4.58	1^{18}	97°	3.22
12^{36}	39°	4.58	1^{23}	98°	3.2
12^{46}	43.2°	4.56	1^{26}	98.5°	3.1
12^{58}	46.5°	4.56	1^{33}	99°	3.0
1^{3}	54°	4.25	1^{35}	99.3°	2.8
1^{8}	75°	3.6	1^{37}	99.3°	2.7
1^{13}	89.5°	3.4			

Hier wurde ausgeschaltet. An der Kathode zeigte sich wieder der erwähnte braune Körper; die Flüssigkeit war hellbraun gefärbt. Piperidin war nur in sehr geringen Mengen neben Pyridin nachzuweisen. Während der Elektrolyse nahm die Wasserstoffentwickelung konstant zu und wurde schliefslich sehr heftig.

Versuch III. Die Lösungen erhielten dieselbe Konzentration, wie bei I und II. Um sich möglichst weit von den Bedingungen zu entfernen, die Ahrens als Ursache falscher Resultate angiebt, wurde die Stromdichte auf das doppelte, d. h. 24 Amp. erhöht.

Der Versuch ergab im wesentlichen dasselbe Resultat wie die früheren. Es trat sofort nach Stromschlufs Wasserstoffentwickelung auf, die bald stärker und endlich sehr heftig wurde. Die Temperatur stieg in 25 Minuten von 20° auf 79°, die Stromstärke nahm ständig ab. Als Resultat zeigte sich an der Kathode wieder der braune Überzug, der auch früher erhalten worden war. In der schwach gefärbten Kathodenflüssigkeit war neben grofsen Mengen unveränderten Pyridins nur wenig Piperidin nachzuweisen, wie sowohl durch den Geruch, wie auch durch die sehr empfindliche Reaktion mit Benzoylchlorid — es bildet sich festes Benzoylpiperidin, während mit Pyridin keine Verbindung entsteht — nachgewiesen wurde.

Versuch IV. Ahrens giebt an, dafs auch zu starke Konzentration der Schwefelsäure ein Hinderungsgrund für den glatten Verlauf der Reaktion sei. Es wurde deshalb hier eine nur 6%ige Schwefelsäure angewendet. ND_{100} war = 20 Amp.

Anfang 4^{25}.

Zeit	t	J
4^{30}	40°	7.1
4^{33}	75°	7.4
4^{36}	88°	7.6
4^{39}	95°	6.4
4^{44}	99°	4.4
4^{48}	100°	2.4

Die Wasserstoffentwickelung wurde aufserordentlich heftig. Ein Ampèremeter, das zur Messung des Polarisationsstromes nach Unterbrechung des Hauptstromes an der Zersetzungszelle angeschaltet war, zeigte zuerst 3.5 Amp., fiel aber bald auf 0.4 Amp. Zur Messung der Spannung des Polarisationsstromes wurde nach Unterbrechung des Hauptstromes ein Voltmeter angeschaltet; dieses zeigte ca. 1.2 Volt. Das Endresultat war das gleiche wie bei den vorhergehenden Versuchen: auch hier wurde der beschriebene braune Körper erhalten.

Versuch V. Zu Elektroden wurde hier Kohle verwendet. Die Kathode war ein Stab von 34 qcm Oberfläche, als Anode dienten zwei Platten, die zu Seiten der Thonzelle angebracht waren. Die Schwefelsäure wurde wieder 10%ig verwendet, da sich durch schwächere Konzentration kein Vorteil ergeben hatte. Auch wurde

wieder mit der Stromdichte $ND_{100} = 12$ Amp. gearbeitet. Die Elektrolyse verlief folgendermaſsen:

Zeit	t	J
12^{16}	24°	4.3
12^{34}	44°	4.35
12^{40}	46°	4.35
12^{50}	50°	4.37
1	58°	4.4
1^{35}	100°	3.4
1^{55}	100°	3.2

Eine Probe des braunen Rückstandes, der sich auch hier an der Kathode gebildet hatte, wurde mit Natronlauge stark gekocht, um eine event. darin befindliche Base abzuscheiden. Dann wurde mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten auf dem Uhrglase blieb ein weiſser Körper zurück, der in Essigsäure leicht gelöst wurde und so mit Molybdänsäure einen Niederschlag gab. Die Hauptmenge der braunen Substanz wurde mit Natronlauge stark gekocht: es schied sich ein kleinkrystallinischer Körper ab. Es wurde noch einmal erhitzt und filtriert; im Filtrat krystallisierte der Körper wieder aus. Ein Versuch, ihn im Fraktionierkölbchen mit Wasserdämpfen überzutreiben, gelang nicht; es destillierte nur eine gelblich bräunliche Flüssigkeit. Leider gelang es nicht, den weiſsen Körper, der nur in sehr geringer Menge erhalten worden war, zu analysieren: er wurde beim Filtrieren vom Papier aufgenommen, und es war nicht möglich, ihn wieder herauszubekommen.

Spätere Versuche, den Körper wieder darzustellen, verliefen ganz fruchtlos.

Versuch IV. Die Anordnung des Versuches wurde im wesentlichen beibehalten. Auch die Konzentration der Schwefelsäure war wieder zu 10 % genommen worden. Als Kathode diente dieses Mal ein Platinblech; das Arbeiten mit einem solchen bietet besonders in betreff auf Sauberkeit groſse Annehmlichkeiten; auch ist nicht einzusehen, weshalb es hindernd auf die Bildung von Piperidin wirken könnte. Es wurde mit sehr hohen Stromdichten (25—30 Amp.) gearbeitet. Demgemäſs war die Reaktion auch sehr heftig; sofort nach Stromschluſs trat heftige Wasserstoffentwickelung ein, und in

kurzer Zeit bildete sich der braune Überzug an der Kathode. In ungefähr 5 Minuten sank die Stromstärke, die zuerst = 10 Amp. genommen worden war, auf 2—3 Amp. Es wurde dann ausgeschaltet, der reichhaltig gebildete braune Überzug von der Kathode abgestrichen, und der Prozefs begann aufs neue, indem das Ampèremeter nach Einschaltung sofort wieder auf die frühere Höhe stieg, um in kurzer Zeit, infolge des neu gebildeten Überzuges auf 2 Amp. zu sinken. So wurde der Prozefs häufig wiederholt, und es gelang infolge dessen, eine stattliche Quantität dieses Körpers zu gewinnen. Er zeigte wieder dieselben Eigenschaften, wie die früher beschriebenen. Er war unlöslich in Wasser, Alkalien, Säuren, Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin, Benzol, Petroläther. Es gelang nicht, aus ihm irgend welche charakterisierte chemische Verbindung zu gewinnen.

Dagegen zeigte die braune Flüssigkeit, die sich in dem Kathodenraum gebildet hatte, interessante Eigenschaften. Es glang, aus der filtrierten, klaren Flüssigkeit durch Zusatz von Kalilauge einen gelbbraunen krümeligen Körper zu fällen. Dieser Körper, der abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet wurde, erwies sich als unlöslich in kaltem und heifsem Wasser, in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Pyridin. Löslich war er in der heifsen Lösung von Pyridinsulfat, ebenso in heifser konzentrierter Säure, besonders Schwefelsäure. Infolge dieser Eigenschaft wurde der Körper als Base oder Gemisch mehrerer Basen angesprochen. Ein Teil der Base wurde versuchsweise in das leicht lösliche schwefelsaure Salz verwandelt, mit Kalilauge die Base ausgefällt, und versucht, dieselbe, oder wenigstens ihren Hauptbestandteil mit Wasserdämpfen überzutreiben. Dies gelang aber nicht. Aus dem Filtrat der Base gelang es noch durch festes Kali, etwas abzuscheiden, doch war die Menge der zuerst erhaltenen gegenüber sehr unbedeutend. Der Rest des Filtrates wurde destillirt. Im Destillat fand sich Pyridin, mit minimalen Mengen Piperidin vermischt.

Versuch VII. Es wurden wieder Bleielektroden verwandt. Abweichend von den vorigen Versuchen wurde so geschaltet, dafs die aufserhalb der Thonzelle befindliche Bleiplatte von ca. 125 qcm wirksamer Oberfläche Kathode war. Die Stromdichte ND_{100} wurde ungefähr = 8 Amp. genommen. Zur Vermeidung zu starker Erwärmung wurde mit kaltem Wasser gekühlt. Beobachtet wurde die Stromstärke J, die Badspannung E, die Temperatur t.

Zeit	J	E	t
4^{12}	10.3	7.1	42°
4^{18}	10.3	6.75	49°
4^{25}	10.3	6.5	52°
4^{30}	10.6	6.5	54°
4^{40}	10.6	6.75	57°
4^{50}	10.0	8.5	59°
5	9.3	13.25	62.5°
5^{10}	9.0	13.5	63°

Als Resultat ergab sich wieder der braune Körper. Aus der abfiltrierten Kathodenflüssigkeit wurde wiederum die Base, hier als etwas hellerer flockiger Niederschlag abgeschieden. Die Reaktionen, welche sie nach dem Trocknen gab, waren die gleichen. Beide Körper wurden im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt: hierbei wurde ihre Färbung dunkler, ihr Volum kleiner, dafür aber ihre Konsistenz fester. Sie verbreiteten einen merkwürdigen Geruch, der vielleicht dem des Coniins etwas ähnlich war.

Versuch VIII. Die Bedingungen wurden wie bei den vorigen Versuchen gewählt. Gekühlt wurde mit Eis. Der Versuch begann um 11^{35} und wurde über fast drei Stunden ausgedehnt. Die dabei angestellten Beobachtungen waren die folgenden:

Zeit	J	E	t
11^{38}	9.7	6.6	15°
11^{46}	9.1	6.0	28°
11^{54}	9.7	6.1	34°
12^{6}	9.7	6.1	39°
12^{16}	9.0	6.1	41.5°
12^{23}	9.0	6.2	40°
12^{39}	9.6	6.7	42°
12^{53}	9.65	7.1	42.5°
1^{2}	9.6	8.7	44°
1^{16}	9.5	10.8	49.5°
1^{35}	9.2	13.5	56.5°
1^{42}	9.2	12.8	58°
1^{49}	8.8	17.1	64°
2^{2}	8.6	17.5	68°
2^{7}	7.4	19.0	69°
2^{18}	7.0	21.2	67°

2^{25} wurde ausgeschaltet.

Die Resultate waren die gleichen, wie bei den vorhergehenden Versuchen. Auch hier wurde aus der Kathodenflüssigkeit die Base ausgefällt. Von der Ansicht ausgehend, dafs der gebildete gelbbraune Körper aufser der Base noch Verunreinigungen enthalte, wurde versucht, denselben zu reinigen. Es wurde zu diesem Zweck ein lösliches Salz, z. B. das Sulfat oder Acetat dargestellt. Durch Alkali fiel der Körper wieder im gleichen Habitus aus. Das Auswaschen des Körpers gestaltete sich sehr schwierig: bei Anwendung einer WITT'schen Saugplatte trat bald Verstopfung der Poren des Papiers ein; ebenso gelang die Filtration durch Glaswolle sehr schlecht. Es wurde daher zur Entfernung des gebildeten Kalisalzes häufig mit heifsem Wasser ausgekocht und dieses abdekantiert.

Eine Reinigung der Base gelang auch nicht, wenn die Lösung des Salzes mit Tierkohle gekocht wurde; es wurde dadurch nicht der geringste Fortschritt erzielt. Ebenso wenig gelang es, durch andere Salze oder Trennungsmethoden den erhaltenen Körper zu reinigen oder zu zerlegen.

Versuch IX wurde unter den gleichen Bedingungen wie der vorhergehende ausgeführt; das Resultat war absolut analog. Die ausgefällte Base wurde in ihr lösliches salzsaures Salz übergeführt, und nun versucht, zu ihrer Charakterisierung Doppelsalze herzustellen. Durch Platinchlorid, Pikrinsäure, Quecksilberchlorid, gelbes Blutlaugensalz wurden in der Lösung ganz leicht starke Niederschläge, charakteristisch gefärbt, erzielt. Die Verbindungen, die in Lösung waren, zeigten beim Trocknen sehr starke Neigung zur Verharzung. Es dürften Verbindungen von sehr hoch zusammengesetzten Polymeren des Pyridins oder eines anderen Körpers der Reihe sein. Als letztes Mittel wurde der Weg gewählt, die Base selbst zu analysieren. Sie wurde im Achatmörser leicht zu einem braunen, etwas glänzenden Pulver verrieben, und eine Verbrennung sowie eine Stickstoffbestimmung ausgeführt. Die erhaltenen Resultate führten zu der Zusammensetzung C_5H_7NO.

	Gefunden:	Berechnet:
C	61.70 %	61.86 %
H	7.51 „	7.22 „
N	13.93 „	14.43 „
O (Diff.)	16.86 „	16.49 „
	100.00 %	100.00 %

Da der analysierte Körper zweifellos Verunreinigungen enthielt, kann die berechnete Formel nicht als sicher hingestellt werden.

Versuch X. Die Anordnung war die gleiche, wie bei den früheren Versuchen, die Kathode umgab rings die Thonzelle, in der sich die Anode befand und hatte eine der letzteren zugekehrte Oberfläche von 350 qcm. Die Konzentrationsbedingungen waren die von AHRENS angegebenen. Der Versuch wurde während 8 Tagen ununterbrochen im Gange erhalten. Den Strom lieferten vier hintereinandergeschaltete Akkumulatoren. Die Stromstärke betrug im Anfang 5 Amp., sank aber am Ende bis auf 1.8 Amp. ND_{100} war also im Mittel = 1 Amp. Die Spannung fiel von 4.9 auf 3.3 Volt. Die Gasentwickelung, welche gleich anfangs auftrat, blieb während der Dauer des Versuches mäfsig stark; die Temperatur hielt sich ziemlich konstant.

Bei diesem Versuche bildete sich der braune Körper an der Kathode nicht, ebenso wenig konnte aus der Flüssigkeit durch Kalilauge eine Base ausgefällt werden. Zur Untersuchung auf Piperidin wurde ein Teil der Kathodenflüssigkeit mit Benzoylchlorid versetzt. Es schieden sich Krystalle einer Benzoylverbindung aus. Diese wurden in Äther aufgenommen und die Lösung im Scheidetrichter zu wiederholten Malen mit verdünnter Säure, Kalilauge und Wasser gewaschen. Aus der ätherischen Lösung schieden sich beim Verdunsten Krystalle aus, welche die Bildung einer sekundären Base des Piperidins oder eines seiner Derivate anzeigten. Doch war ihre Menge im Vergleich zum angewandten Flüssigkeitsquantum so gering, dafs nur ein kleiner Teil des Pyridins durch die Elektrolyse reduziert worden war.

Im allgemeinen entsprechen also meine Resultate durchaus nicht den Angaben von AHRENS. Piperidin erhielt ich bei meinen Versuchen gar nicht oder nur in geringer Menge, während AHRENS 95 $^0/_0$ der Theorie erhielt. Der braune Körper, der sich bei den Versuchen von AHRENS nur zweimal bildete und den dieser vergeblich wiederherzustellen suchte, zeigte sich bei mir nach jeder Elektrolyse (mit Ausnahme der letzten, wo mit sehr geringer Stromdichte gearbeitet wurde); es scheint jedoch nicht möglich zu sein, aus ihm ein fafsbares Produkt zu isolieren. Aufserdem gelang es mir, aus der Kathodenflüssigkeit eine Base auszufällen, die AHRENS gar nicht erwähnt. Ferner stimmen meine Versuche in mehreren unwesentlicheren Angaben, wie Temperatur, Gasentwickelung, mit den AHRENS'schen nicht überein. Auch indem ich mich von den Bedingungen, die nach den Angaben von AHRENS leicht zu Fehlern Veranlassung geben können, möglichst entfernte, konnte ich seine

Resultate nicht erreichen. Es scheint also, dafs bei den AHRENS'-schen Versuchen gewisse nicht näher untersuchte Umstände obwalteten, von deren Vorhandensein wohl AHRENS selbst kaum Kenntniss hatte, da er in seinen Arbeiten nichts darüber angiebt.

Versuch XI. Da es möglich ist, mit Hilfe des elektrischen Stromes Salpetersäure bei Anwesenheit von Metall zu Ammoniak zu reduzieren (es beruht darauf eine quantitativ analytische Methode zur Bestimmung der Salpetersäure[1]) machte ich mit Pyridin einen ähnlichen Versuch, in der Hoffnung, Piperidin zu erhalten. Zur Elektrolyse wurde das Doppelsalz des Pyridinnitrates mit Kupfernitrat benutzt. Als Zersetzungsgefäfs diente eine CLASSEN'sche Platinschale, die spiralförmige Anode befand sich zur Sicherheit in einem Thoncylinder, der in der Mitte der Schale stand. ND_{100} war = 0.5 Amp., die Dauer der Elektrolyse 14 Stunden. Das Kupfer schied sich schlecht und schwammig ab. Die Temperatur stieg auf 55°; die Gasentwickelung war mäfsig. Das Resultat war ein negatives; es konnte in der Zersetzungsflüssigkeit kein Reduktionsprodukt des Pyridins nachgewiesen werden.

Vorstehende Arbeit wurde im S.-S. 1896 und im W.-S. 1896/97 im elektrochemischen Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule Berlin-Charlottenburg auf Anregung des Herrn Prof. Dr. G. v. KNORRE ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer für das Interesse, welches er mir bei Anfertigung dieser Arbeit entgegengebracht hat, an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

---

[1] VORTMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 2798.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. März 1897.

Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen.

Von

S. M. Jörgensen.

IX. Mitteilung.

I. Über Praseo- und Violeokobaltsalze.

Daſs isomere Praseo- und Violeokobaltsalze in der Äthylendiaminreihe existieren, habe ich schon längst bewiesen,[1] und ich habe auch angenommen, daſs sie in der Ammoniakreihe vorkämen.[2] In einer Übersicht meiner Auffassung von der Konstitution der Kobaltbasen, welche ich im Jahre 1894 gab,[3] ging ich davon aus, daſs die Luteosalze als die beständigsten aller Kobaltammoniaksalze symmetrisch gebaut sind: $\mathrm{Co.a_4}\begin{matrix}\mathrm{.a.X}\\ \mathrm{.X}\\ \mathrm{.a.X}\end{matrix}$. Dasselbe müſste dann von den Pentamminroseosalzen, $\mathrm{Co.a_4}\begin{matrix}\mathrm{.OH_2.X}\\ \mathrm{.X}\\ \mathrm{.a.X}\end{matrix}$, und den Tetramminroseosalzen, $\mathrm{Co.a_4}\begin{matrix}\mathrm{.OH_2.X}\\ \mathrm{.X}\\ \mathrm{.OH_2.X}\end{matrix}$, gelten, weil alle drei Salzreihen die auffallendsten Analogien zeigen. Betreffend die isomeren Flavo- und Croceosalze: $\mathrm{(NO_2)_2.Co.a_4.X}$, stellte ich es als möglich hin, daſs dieselben als Dinitrotetramminsalze bezw. von der Praseo- und Violeoreihe aufzufassen wären, und besonders hielt ich es für wahrscheinlich, daſs die Flavosalze, ihres nahen Verhältnisses zu den Tetramminroseosalzen wegen, aus welchen sie direkt dargestellt werden, symmetrisch gebaut wären. Der Umstand, daſs die Praseosalze die einzigen be-

[1] *Journ. pr. Chem.* [2] 39, 17; 41, 448—459.

[2] Daselbst 41, 432; *Diese Zeitschr.* 2, 280; 5, 162.

[3] *Diese Zeitschr.* 7, 325 f.

kannten Dichlorotetramminsalze sind, liefs mich vermuten, dafs auch sie, welche so leicht aus allerlei Tetramminsalzen entstehen, symmetrisch gebaut wären, und ich stellte es daher als eine Möglichkeit hin, dafs die Flavosalze der Praseoreihe, die Croceosalze dagegen der Violeoreihe gehörten. Aber gleichzeitig hob ich ausdrücklich hervor,[1] dafs das Verhältnis zwischen den Flavo- und Croceosalzen auch ein ganz anderes sein könnte, indem sie ihre $2NO_2$ auf verschiedene Weise gebunden haben könnten. Die Croceosalze könnten $Co.a_4.X \begin{matrix} .NO_2 \\ \\ .NO_2 \end{matrix}$, die Flavosalze $Co.a_4.X \begin{matrix} .\text{——}O.N.O \\ \| \\ .\text{——}O.N.O \end{matrix}$ sein. Durch diese Auffassungsweise liefs sich der am meisten augenfällige Unterschied zwischen den zwei Reihen, nämlich, dafs die Croceosalze beim Behandeln mit heifser konz. Salzsäure nur die eine, die Flavosalze dagegen beide Nitrogruppen mit Chlor austauscht, ebenso gut verstehen. Und in der Übersicht über meine Beiträge zur Beleuchtung der Konstitution der Kobaltammoniaksalze, welche ich im vorigen Jahre veröffentlichte,[2] sah ich von einer Analogie zwischen den Flavo- und Croceosalzen auf der einen und den Äthylendiaminpraseo- und -Violeosalzen auf der anderen Seite, vollständig ab, weil mir keine einzige Thatsache zur Stütze einer solchen Annahme bekannt war.

Inzwischen hatte Werner[3] gefunden, dafs Praseosalze beim Erwärmen mit Natriumnitrit und wenig Essigsäure in Croceosalze übergehen. Wäre somit die erstere der zwei obigen Auffassungen richtig, so sollten die Croceosalze der Praseoreihe, die Flavosalze dagegen der Violéoreihe angehören. Das nimmt nun Werner auch an und er schliefst dann weiter:

„Da sowohl aus Karbonatotetramminchlorid bei der Darstellung der Flavosalze als auch aus Praseokobaltchlorid bei der Darstellung von Croceosalzen intermediäre Tetramminpurpureo- und Tetramminroseosalze entstehen, so ist es klar, dafs auch diese in isomeren Formen vorhanden sind. Wir erhalten folgende Reihen, die sich vollkommen entsprechen:

---

[1] *Diese Zeitschr.* 7, 326.
[2] *Bull. de l'Acad. de Danemark* (1895), S. 1—31.
[3] *Diese Zeitschr.* 8, 182 f.

$\left(Co \begin{smallmatrix} a_4 \\ Cl_2 \end{smallmatrix}\right)Cl$	Praseosalze.	$\left(Co \begin{smallmatrix} a_4 \\ CO_3 \end{smallmatrix}\right)Cl$	Violeosalze.
$\left(Co \begin{smallmatrix} a_4 \\ H_2O \\ Cl \end{smallmatrix}\right)Cl_2$	Pr.-Tetramminpurpureosalze.		V.-Tetramminpurpureosalze.
$\left(Co \begin{smallmatrix} a_4 \\ (H_2O)_2 \end{smallmatrix}\right)Cl_3$	Pr.-Tetramminroseosalze.		V.-Tetramminroseosalze.
$\left(Co \begin{smallmatrix} a_4 \\ (NO_2)_2 \end{smallmatrix}\right)Cl$	Croceosalze.		Flavosalze.“

„**Ist somit**“ — fährt WERNER fort — „**durch obige Betrachtungen nachgewiesen, daſs zwei sich vollständig entsprechende Reihen geometrisch isomerer Kobaltammoniakverbindungen bestehen, so wirft sich als Hauptproblem die Frage nach der Konfiguration der beiden Reihen auf**“ — und die Konfiguration wird nun durch die erforderlichen Oktaederformeln erläutert.

Wenn man sich nun vergegenwärtigt, daſs man bei der Darstellung von Croceo- und Flavosalzen auf die erwähnte Weise die Bildung von isomeren, geschweige denn geometrisch isomeren Purpureo- und Roseosalzen weder beobachtet hat, noch beobachten kann, sowie daſs Isomerien überhaupt nicht durch „Betrachtungen“, sondern nur durch Versuche „nachgewiesen“ werden können, so wird die Hauptfrage keineswegs, wie die Konfiguration der isomeren Salze ist, sondern ob sie überhaupt existieren.

Das hat nun WERNER auch gefühlt, aber das ganze experimentelle Beweismaterial, welcheser anführt, ist folgendes: „**Die vorläufigen Versuche**“ — wie sie angestellt sind, wird gar nicht erwähnt — „**zum Nachweis der Isomerien der Tetramminpurpureo- und Roseosalze haben ergeben, daſs die Tetramminpurpureosalze der Praseoreihe stark violett, diejenigen der Violeoreihe mehr lila bis rosa gefärbt sind; die letzteren gehen jedoch schon beim Stehen in die ersteren über. Andererseits sind die Pr.-Purpureosalze weniger löslich als die der Violeoreihe, und die letzteren gehen viel leichter in die entsprechenden Roseosalze über als die ersteren.**“

Seit November 1894, als WERNER dies schrieb und auf so losem Boden ganze Seiten von theoretischen Betrachtungen mit Cis- und Trans-Formen und zahlreichen Oktaëdern aufbaute, hat er keine Veranlassung gefunden, weiteres über die Sache mitzuteilen. Es dürfte daher die Zeit sein, nachzuweisen, daſs die ganze Entwickelung in der Luft schwebt.

Bekanntlich kennt man von obigen 8 Reihen Verbindungen die folgenden 6: Dichloropraseosalze, Karbonatotetramminsalze, Chlorotetramminpurpureosalze (= Chloro-Aquotetramminsalze = VORTMANN's Oktamminpurpureosalze), Tetramminroseosalze (= Diaquotetramminsalze), Croceo- und Flavosalze.

Nach WERNER's vorläufigen Versuchen sollen nun die Pr.-Tetramminpurpureosalze stark violett sein. Das ist der Fall mit der einzigen bekannten Reihe dieser Art, den Chloro-Aquotetramminsalzen.[1] Nun geht Praseochlorid, wie VORTMANN gezeigt hat, beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Chloro-Aquotetramminchlorid über, und ebenfalls wird, wie A. KLEIN[2] gezeigt hat, die grüne Lösung des sauren Dichloropraseosulfates bald violett und scheidet Chloro-Aquotetramminsulfat krystallinisch ab. Beides habe ich bestätigt gefunden, und die Reaktionen verlaufen in beiden Fällen annähernd quantitativ. Auch zeigt das gebildete Chlorosulfat unter dem Mikroskop die gewöhnlichen rhombischen Tafeln von etwa 80°.[3] Hiernach gehören die Chloro-Aquotetramminsalze entschieden zur Praseoreihe. Aber eben dasselbe Chloro-Aquotetramminchlorid wird aus dem Karbonatotetramminchlorid beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure dargestellt, ja sogar beim Behandeln des Karbonatochlorids in der Kälte mit stärkerer Salzsäure[4] geht das Salz teilweise in Chloro-Aquotetr-

---

[1] VORTMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 10, 1451; 15, 1890; 22, 2648. — JÖRGENSEN, *Journ. pr. Chem.* [2] 42, 211 f.

[2] *Über Dichlorotetramminkobaltderivate* (Zürich 1895), S. 27, 28.

[3] Wenn A. KLEIN in seiner Dissertation (S. 31) die Bemerkung hinwirft, daſs „die aus dem Praseochlorid entstehenden Purpureo- und Roseochloride anscheinend verschieden sind von den aus Karbonatochlorid darstellbaren," ohne auch nur einen einzigen Grund für eine solche Annahme anzuführen, so habe ich im Gegenteil gefunden, daſs 1 g Praseochlorid beim Anrühren mit 10 ccm mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure (um weiterer Zersetzung vorzubeugen) versetztem Wasser sich im Verlauf von ein paar Tagen ohne Zwischenglieder vollständig in dasselbe Chloro-Aquotetramminchlorid verwandelt, welches durch Erhitzen von Karbonatotetramminchlorid mit Salzsäure entsteht (*Journ. pr. Chem.* [2] 42, 211). Aus der obenstehenden Flüssigkeit erhielt ich 0.19 g, und 0.77 g fanden sich in fester Gestalt und gewöhnlicher Oktaederform abgeschieden. Sowohl das gelöst gewesene wie das in fester Form gebildete ergab in kaltwässeriger Lösung mit Ammoniumsulfat das gewöhnliche Chlorosulfat in glänzenden, violetten, rhombischen Tafeln von etwa 80°.

[4] *Diese Zeitschr.* 2, 280.

amminchlorid über,[1] und hiernach mufs das letztgenannte Salz ebenso entschieden der Violeoreihe angehören.

Die Flavosalze gehören nach Werner der Violeoreihe an, weil sie aus den Karbonatotetramminsalzen dargestellt werden, die Croceosalze dagegen der Praseoreihe, weil sie aus Praseochlorid durch Erwärmen mit Natriumnitrit und essigsaurem Wasser dargestellt werden können. Aber genau auf dieselbe Weise erhält man aus dem Chloro-Aquotetramminchlorid Flavosalz, wie ich bei einer früheren Gelegenheit[2] gezeigt habe. Hieraus erfolgt somit: entweder, dafs die Chloro-Aquotetramminsalze zu der Violeoreihe, oder dafs die Flavosalze zu der Praseoreihe gehören.

Ferner: die Flavosalze gehören nach Werner aus obengenanntem Grunde zu der Violeoreihe. Stellt man aber 1 g Flavochlorid unter konz. Salzsäure einige Tage in der Kälte hin, so verändert es sich vollständig in ein Gemenge von Chloro-Aquotetramminchlorid mit verhältnismäfsig wenig Praseochlorid. Wird die obenstehende, schwach grüngefärbte Flüssigkeit abgegossen und dann das Salz zuerst mit halbkonzentrierter Salzsäure, schliefslich mit Weingeist säurefrei gewaschen, so werden 0.95 g lufttrockenes Salz erhalten. Wird letzteres auf dem Filtrum mit salzsaurem Wasser (5 Tropfen verdünnte Salzsäure auf 30 ccm Wasser) behandelt, so löst sich das Aquotetramminsalz und wird wie gewöhnlich durch Ammoniumsulfat gefällt, während das Praseochlorid fast vollständig ungelöst bleibt. Löst man 1 g Flavonitrat in 10 ccm heifsem Wasser, versetzt mit 10 ccm konz. Salzsäure und erhitzt bis zu lebhafter Gasentwickelung,

---

[1] Da diese Reaktion sich indessen momentan vollzieht, wird das Tetramminpurpureosalz in sehr feinzerteiltem, fast oder ganz amorphem Zustande abgeschieden, erscheint daher nicht, wie in krystallinischer Gestalt, tief violett, sondern bläulich-lilafarben, und ist wegen der feinzerteilten Form natürlich geneigter, in Roseosalz überzugehen wie gewöhnlich. Gleichzeitig gebildetes Tetramminroseochlorid läfst sich indessen beim Waschen mit halbkonzentrierter Salzsäure unter Saugen entfernen. Wird nun mit Weingeist säurefrei gewaschen, so erhält man das Chloro-Aquotetramminchlorid rein. Aus 1 g Karbonatochlorid können so 0.2—0.3 g Chloro-Aquotetramminchlorid erhalten werden, während das übrige in der salzsauren Lösung als Tetramminroseochlorid bleibt. Das Purpureosalz löst sich wie gewöhnlich in Wasser mit tief violetter Farbe. Die Lösung giebt unter Abkühlen mit 1 Vol. konz. Salzsäure das krystallinische Chlorid und mit Ammoniumsulfat beim Schütteln das Chlorosulfat, beide in den gewöhnlichen Gestalten. Wenn ich Veranlassung finde, diese Bildung des Chlorochlorids in der Kälte wieder hervorzuziehen, ist es, wie ich vermute, dafs sich Werner's vorläufige Versuche eben hierauf beziehen.

[2] *Diese Zeitschr.* 11, 430.

so scheidet sich bei freiwilligem Erkalten etwa gleich viel Praseo- und Aquotetramminsalz aus. Hiernach müssen dann die Flavosalze zu der Praseoreihe gehören. Jedenfalls ist es in höchstem Grade auffallend, dafs die Flavosalze so leicht in Verbindungen der Praseoreihe übergehen, während die Croceosalze, welche nach WERNER zu dieser Reihe gehören sollten, gar nicht Chloro-Aquotetramminchlorid oder Praseochlorid mit Salzsäure liefern.

Die Chloro-Aquotetramminsalze und die Diaquotetramminsalze (= Tetramminroseosalze) verhalten sich, wie schon VORTMANN und eingehender ich selbst nachwies, wie Purpureosalze zu Roseosalzen. Das Diaquotetramminchlorid geht bei kurzem Erwärmen auf 100° oder mit Salzsäure in Chloro-Aquotetramminchlorid über. Ich kann hinzufügen, dafs das letztgenannte Salz sich in kaltem verdünnten Natron zu einer roten Flüssigkeit auflöst, die basisches Diaquotetramminchlorid enthält, und die, mit konz. Salzsäure unter Abkühlung versetzt, Tetramminroseochlorid abscheidet von allen den Eigenschaften und Reaktionen, welche ich für letzteres Salz angab.[1] Dafs diese zwei Salze derselben Reihe gehören, kann daher nicht zweifelhaft sein. Aber nach WERNER gehört das Purpureosalz zu der Praseoreihe, während das Roseosalz zu der Violeoreihe gehören mufs, weil es aus Karbonatotetramminchlorid schon beim Behandeln mit ganz verdünnter kalter Salzsäure dargestellt wird.

WERNER beweist, dafs die Croceosalze zu der Praseoreihe gehören, dadurch, dafs Praseochlorid beim Erwärmen mit Natriumnitrit in Croceochlorid übergeht. Erwärmt man aber Praseochlorid mit kohlensaurem Ammoniak, so geht es quantitativ in Karbonatotetramminchlorid über, welches durch Weingeist abgeschieden werden kann. Aus 1 g Praseochlorid wurden 0.75 g reines Karbonatochlorid von den gewöhnlichen Reaktionen erhalten. Hiernach mufs somit entweder das typische Violeosalz zu der Praseoreihe, oder das typische Praseosalz zu der Violeoreihe gehören.

Aus diesen zahlreichen Widersprüchen scheint nur eine Folgerung gezogen werden zu können, nämlich, dafs ein solcher Unterschied zwischen Praseo- und Violeosalzen, wie wir ihn bei den Kobaltäthylendiaminsalzen finden, bei den Kobaltammoniaksalzen nicht vorkommt. Solches ist auch natürlich genug, wie ich es schon früher nachwies.[2] Während die viergliedrige Ammoniakgruppe nur

---

[1] *Diese Zeitschr.* 2, 294.

[2] *Bull. de l'Acad. de Danemark* (1895), S. 16—17, Note.

auf eine Weise als divalentes Radikal aufgefafst werden kann, nämlich als $-NH_3.NH_3.NH_3.NH_3-$, läfst sich die divalente Äthylendiamingruppe $(NH_3.C_2H_4.NH_2)_2$ auf zwei Weisen so konstituiert denken, dafs das eine Äthylendiaminmolekül mit dem Metall, das andere mit dem elektronegativen Radikal verbunden ist, nämlich als:

```
 ┌──C2H4──┐                            ┌C2H4┐
-NH2.NH2.NH2.NH2-   und als   -NH2 - NH2.NH2 - NH2-
      └──C2H4──┘                              └C2H4┘
```

und diesen zwei Strukturformeln entsprechen dann die Äthylendiaminpraseo- und die Äthylendiaminvioleosalze. Es wird daher nicht nötig sein, zur Erklärung dieser Isomerie verschiedenartige Valenzen bei dem Kobaltatom anzunehmen. Da nun entsprechende Isomerien bei den Kobaltammoniakverbindungen nicht nur nicht nachgewiesen sind, sondern die Annahme solcher sogar die gröfsten Widersprüche mit sich führt, da ferner die Isomerie zwischen den Croceo- und den Flavosalzen sowie diejenige zwischen Xantho- und Isoxanthosalzen[1] in Übereinstimmung mit unseren bisherigen theoretischen Anschauungen ohne eine solche Annahme erklärt werden können, so habe ich vor der Hand keinen zwingenden Grund zu der Annahme, dafs die Valenzen des Kobaltatoms verschiedenartig sind. Hierdurch fällt der einzige ernste Einwand, welcher gegen die ältere Theorie der Metallammoniaksalze vorgebracht ist, hinweg. Aber hierdurch wird zugleich der grofse Vorteil erreicht, dafs die ältere Theorie jetzt überall mit der Zahl der wirklich gefundenen Isomerien stimmt.

Dagegen fordert WERNER's Theorie eine Unzahl von Isomerien, welche niemals beobachtet worden sind, z. B.:

2 Reihen Chloro-, Bromo-, Nitratopentamminsalze (1 von jedem ist bekannt).
2 „ Nitropentamminsalze (2 sind bekannt).
2 „ Aquopentamminsalze (1 ist bekannt).
4 „ Dichlorotetramminsalze (nur die Praseosalze sind bekannt).
5 „ Chloro- oder Nitroaquotetramminsalze (1 von jedem ist bekannt).
4 „ Diaquotetramminsalze (1 ist bekannt).
4 „ Dinitrotetramminsalze (2 sind bekannt).
2 „ Dinitrotriamminsalze (1 ist bekannt).
8 Dichrochloride (1 ist bekannt).

---

[1] Siehe *Diese Zeitschr.* 5, 173 unten.

12 Dichloro-Diaquopraseochloride (1 ist bekannt).
4 Reihen Diamminnitrite (1 ist bekannt).
12 „ Dinitrodiamminoxalate (1 ist bekannt).
5 Chloronitrotetramminchloride (1 ist bekannt).

Die Zahl von Diamminnitriten und Dinitrodiamminoxalaten der verschiedenen Kobaltbasen, welche WERNER's Theorie fordert, traue ich mir nicht zu, mit Sicherheit anzugeben; jedenfalls ist sie sehr beträchtlich, während faktisch nur ein Repräsentant für jede Kobaltbase bekannt ist.

Wie WERNER die Sulfato- und Oxalo-Pentaminsalze in Übereinstimmung mit seiner Theorie bringen will, ist noch nicht bekannt. Daſs aber die Oxykobaltiak- und die Anhydrooxykobaltiaksalze nicht damit in Übereinstimmung gebracht werden können, scheint sicher, weil sie tetravalentes Kobalt enthalten. Allerdings bedürfen sie einer eingehenderen Untersuchung. Vor der Hand werden sie jedoch in Übereinstimmung mit der älteren Theorie als:

$$\begin{matrix} & HO. & \overset{IV}{} & \overset{IV}{} & .OH \\ X.a_4 & . & Co.O.Co & .a_4 & .X \\ X.a & . & & .a & .X \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} & HO. & \overset{IV}{} & \overset{IV}{} & .X \\ X.a_4 & . & Co.O.Co & .a_4 & .X \\ X.a & . & & .a & .X \end{matrix}$$

Oxykobaltiaksalze — Anhydro-Oxykobaltiaksalze

aufgefaſst werden können.

Obiges war schon geschrieben, als am 26. Oktober v. J. zwei neue Abhandlungen von WERNER angekündigt wurden. Ich verschob daher die Veröffentlichung in der Erwartung, hier vielleicht näheres über die Ammoniakvioleosalze zu finden. Bald nachher, im November, erschien eine Abhandlung von WERNER und MIOLATI,[1] während die zwei angekündigten am 27. Februar d. J.[2] nachfolgten.[3] Indessen enthält keine dieser Arbeiten die erwünschten Erläuterungen, veranlassen mich aber doch zu ein paar Bemerkungen.

Daſs in den Verbindungen $M(NH_3)_3X_3$ überhaupt kein elektronegativer Komplex mehr das Verhalten eines Iones zeigt, ist, wie ich wiederholt hervorhob, der centrale Punkt in WERNER's System. Damit erklärt er selbst[4] sich „voll und ganz einverstanden". Aus reinen Nitriten, wie Triamminnitrit, weittragende theoretische Schluſsfolgerungen zu ziehen, muſs jedoch als nicht statthaft bezeichnet

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **21**, 225.
[2] *Diese Zeitschr.* **14**, 21 und 35.
[3] Die Ursache dieser Verspätung liegt auf Seite der Zeitschrift. D. Red.
[4] *Diese Zeitschr.* 8, 175.

werden, weil die Konstitution so vieler Nitrite höchst verschieden gedeutet werden kann. Dagegen zeigt die erste untersuchte Verbindung $M(NH_3)_3X_3$, wo nicht sämtliche $X = NO_2$ sind, nämlich Dinitrotriamminkobaltchlorid, nach den übereinstimmenden Versuchen von EMIL PETERSEN[1] und von WERNER und MIOLATI[2] die für Verbindungen dieser Art mit einem elektronegativen Ion gewöhnliche Leitfähigkeit. Damit sollte man glauben, daſs die Frage ausgemacht wäre. WERNER verfährt aber anders. Da das Salz bei einer Verdünnung von 1000 l und bei 25° dieselbe Leitfähigkeit zeigt, wie die übrigen von WERNER und MIOLATI bei denselben Versuchsbedingungen untersuchten Salze mit einem negativen Ion, dieses Resultat aber mit WERNER's Theorie nicht stimmt, so untersucht er das Salz bei 0° und bei einer Verdünnung von 240.5 und 256 l, findet hier eine Leitfähigkeit von 33.4—42.7 und schlieſst jetzt, daſs die „vollständige Unhaltbarkeit" meiner Annahme von einem negativen Ion im Salze „in überzeugender Weise bewiesen ist", und daſs das Salz in der That keine Ionen enthält. Das chemische Verhalten des Salzes, welches bestimmt ein elektronegatives Ion in demselben anzeigt, hat nichts zu sagen: die Leitfähigkeit ist das allein Seligmachende. Leider vergiſst WERNER, daſs er selbst gefunden hat, daſs Luteokobaltchlorid bei + 1° und einer Verdünnung von 250 l eine Leitfähigkeit von 229 hat,[3] während Verbindungen dieser Art mit zwei negativen Jonen bei 25° und einer Verdünnung von 1000 l eine Leitfähigkeit von 229—268 zeigen.[4] Daraus muſs WERNER notwendig in Übereinstimmung mit obigem folgern, daſs die Luteosalze nur zwei negative Ionen haben. Was dem Einen recht, ist dem Andern billig. Hier gilt ein Entweder-Oder. Entweder muſs WERNER annehmen, daſs die Luteosalze nur zwei negative Ionen haben, und das stimmt weder mit seiner Theorie, noch mit dem chemischen Verhalten dieser Salze; oder er muſs annehmen, daſs Dinitrotriamminchlorid ein negatives Ion besitzt. Das stimmt mit dem chemischen Verhalten des Salzes, aber nicht mit seiner Theorie. Ich überlasse ihm die Wahl.

Was die Sulfato- und die analogen Oxalopentamminpurpureosalze anbetrifft, so sind dieselben offenbar der WERNER'schen Theorie etwas

[1] *Diese Zeitschr.* **13**, 181.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **21**, 226.
[3] Daselbst **14**, 519.
[4] Daselbst **14**, 507 f.

ungelegen. Man kann, sagt er,[1] die Verbindungen nach einer der beiden folgenden Formeln schreiben:

$$\left(Co\begin{matrix}O.SO_3\\(NH_3)_5\end{matrix}\right)X \text{ oder } \left(Co\begin{matrix}O\diagup^{SO_2}\diagdown\\(NH_3)_5\end{matrix}>O\right)X.$$

Einen wesentlichen Unterschied zwischen der letzteren und der von mir[2] aufgestellten

$$SO_2\begin{matrix}.\,O.NH_3\\ \;|\\ .\,O.Co.(NH_3)_4.X\end{matrix},$$

welche dem chemischen Verhalten der Salze entspricht, vermag ich nicht zu sehen, wohl aber, daſs eine solche Konstitution mit WERNER's System kaum vereinbar ist. Die erstere Formel stimmt allerdings mit demselben, jedoch nur unter der Voraussetzung, das SO_4 (oder in der Oxaloreihe: C_2O_4) einwertig fungiert. Nun, mit einer „sogenannten Valenz"[3] braucht man es ja nicht so genau zu nehmen. Bedenklicher scheint es, daſs WERNER das Dinitrodiammin-Dinitrodiamminoxalat, $(NO_2)_2.Co.(NH_3)_2.C_2O_4.(NH_3)_2.Co.(NO_2)_2$, in seiner Übersicht der Kobaltammoniaksalze[4] als

$$\begin{matrix}\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_2\end{matrix}\right)\\ |\\ C_2O_4\\ |\\ \left(Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\(NH_3)_2\end{matrix}\right)\end{matrix}$$

aufführt. Damit nämlich diese Formel seinem Oktaëdersystem entsprechen soll, scheint es nötig, die Atomgruppe C_2O_4, die oben einwertig war, hier vierwertig anzunehmen. Auſserdem giebt diese Formel eine ganz falsche Vorstellung von der durch die chemische Untersuchung des Salzes klargelegten Konstitution desselben.[5] Auch wird das Salz unter die „nichtdissoziierenden Verbindungen" von WERNER eingereiht. Worher er das weiſs, würde interessant sein zu erfahren, denn das Salz ist in Wasser ganz unlöslich. Jedenfalls sieht man, wie schwer es fällt, für das widerspenstige Salz einen Platz in dem Oktaëdersystem zu finden.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 21, 234.
[2] *Diese Zeitschr.* 11, 418.
[3] *Zeitschr. phys. Chem.* 21, 234.
[4] *Diese Zeitschr.* 14, 26.
[5] *Diese Zeitschr.* 11, 452 f.

In derselben Abhandlung hat WERNER die Namen einiger Verbindungen mit Zahlen versehen, um die relativen Stellen, welche die Radikale in seinen Oktaëderformeln einnehmen, zu bezeichnen. Einer solchen Bezeichnung mufs ich ernstlich abraten. Teils hat dieselbe nur in WERNER's System einen Sinn. Aufserdem erscheint sie ganz überflüssig. Die Isomerien zwischen den Äthylendiaminpraseo- und Violeosalzen sowie zwischen Praseo- und Flavosalzen können strukturchemisch gedeutet werden. Oben ist experimentell nachgewiesen, dafs auch nicht ein einziger Grund vorliegt, um in der Ammoniakreihe Praseo- und Violeosalze zu unterscheiden, und die Praseo-, Chloro-Aquotetrammin- und Croceosalze unter die ersteren, die Karbonato- und Oxalotetramminsalze unter die anderen einzureihen. In meiner letzten Arbeit[1] wies ich nach, dafs GIBBS' und ERDMANN's Triamminnitrite identisch sind, und dafs erst noch bewiesen werden mufs, dafs ein isomeres Triamminnitrit existiert; vor der Hand ist es nicht wahrscheinlich. Alle die WERNER'schen Zahlenbezeichnungen werden damit überflüssig.

Die übrige Nomenklatur ist, wie er selbst sagt, nicht neu, sondern nur die konsequente Anwendung der schon vorhandenen. Zum grofsen Teil kann ich mich diesen, hauptsächlich auf Vorschlägen von BLOMSTRAND, CLEVE und PALMAER fufsenden Namen, deren PALMAER schon eine grofse Zahl angewandt hat, sehr wohl anschliefsen. Einzelne Fälle giebt es jedoch, wo die Nomenklatur nicht ausreicht. Ob man in diesen Fällen (Croceo- und Flavosalze, Xantho- und Isoxantho-, Äthylendiamminpraseo- und Violeosalze) die älteren Namen behalten, oder die zwei Reihen z. B. als α- und β-Dinitrotetramminsalze, oder die eine Art durch ein vorgesetztes „Iso“ unterscheiden wird, ist vorläufig gleichgültig. In anderen Fällen ist WERNER in der Wahl nicht glücklich gewesen. Namen wie Oxalodidinitritodiamminkobalt und dinitritooxalodiaminkobaltisaures Kalium sind teils äufserst schwerfällig, teils entsprechen sie gar nicht oder nur unvollständig dem chemischen Verhalten der Verbindungen. Den Vorteil des Namens tetranitritodiamminkobaltisaures Kalium vor dem gewöhnlichen Kalium-Diamminkobaltnitrit vermag ich nicht zu sehen. Schon der Kürze halber sollte wohl überall Nitro- statt Nitrito- geschrieben werden.

---

[1] *Diese Zeitschr.* **13**, 172.

2. Über Praseo- und Dichrosalze.

Zu der dritten Abhandlung von WERNER,[1] die wichtigen und interessanten Untersuchungen A. KLEIN's über Praseosalze enthaltend, möchte ich ein paar Zusätze mitteilen, besonders betreffend die Darstellung dieser Salze. KLEIN giebt nicht eine in etwas gröfserem Mafsstabe anwendbare Arbeitsmethode an, er macht keine Angaben über die anzuwendenden Mengen der Reagentien oder über die Ausbeute. Er geht von Karbonatotetramminchlorid aus, obgleich dieses Salz wohl unter allen untersuchten Karbonatotetramminsalzen das am schwierigsten rein zu erhaltende ist. Chloro-Aquotetramminchlorid ist weit geeigneter. Es wird aus derselben Menge Kobaltkarbonat leichter und in 50% gröfserer Menge erhalten und kann in rohem Zustande angewandt werden. Es liefert die volle theoretische Ausbeute an reinem Praseosalz.

Man bringt 10 g des gepulverten Salzes in einen Erlenmeyerkolben, versetzt mit 50 ccm konz. Schwefelsäure und läfst ein paar Stunden lose bedeckt stehen, bis sich alles zu einer violetten Flüssigkeit gelöst hat. Dann wird der Kolben in Eis gestellt und aus einem Scheidetrichter mit Hahn 50 ccm konz. Salzsäure langsam zugetropft unter zeitweiligem, gelindem Umrühren. Nach ein paar Stunden beginnt sich grünes Praseosalz abzuscheiden, dessen Menge im Verlaufe von 24—48 Stunden erheblich zunimmt, so dafs die obenstehende Flüssigkeit nur noch schwach violett erscheint. Man stellt nun den Kolben schräg, dekantiert nach Absetzen scharf und bringt das Salz mit verdünnter Schwefelsäure (23% H_2SO_4) auf ein gehärtetes Filtrum, wo es unter Saugen zuerst mit verdünnter Schwefelsäure salzsäurefrei, dann mit absolutem Alkohol säurefrei gewaschen wird. Ausbeute an neben Vitriolöl getrocknetem sauren Sulfat 11.5 g (Rechn. 11.73). Da 20 g Handels-Kobaltkarbonat 36 g Chloro-Aquotetramminchlorid liefern,[2] können daraus 41 g saures Praseosulfat erhalten werden. Das Salz ist rein.

0.4330 g (neben Vitriolöl getr.) schmolzen bei gelindem Erhitzen zu tiefblauer Masse, die bei weiterem Erhitzen fest wurde und bei schwachem Glühen 0.2239 g $CoSO_4$ hinterliefs, die mit Vitriolöl benetzt und wieder geglüht 0.2271 g wogen = 52.45% $CoSO_4$ (Rechn. 52.54).

---

[1] *Diese Zeitschr.* **14**, 28.

[2] *Journ. pr. Chem.* [2] **42**, 211.

Dekantirt man das wie oben gebildete Praseosalz nach Abgiefsen der Schwefelsalzsäure ein paar Mal mit verdünnter Schwefelsäure, um vorhandene Spuren von Pentamminsalzen zu beseitigen, und wäscht man dann mit verdünnter Salzsäure schwefelsäurefrei und mit Weingeist von 95 °/₀ säurefrei, so erhält man aus 10 g Chloro-Aquotetramminchlorid 9.70 g Praseochlorid (Rechn. für wasserfreies 9.28, für Salz mit 1 Mol. Wasser 10.00).

Absolut rein und in der theoretischen Menge erhält man Praseosalze aus Diaquotetramminsulfat, welches in der berechneten Menge aus dem leicht darstellbaren und schön krystallisierenden Karbonatotetramminsulfat erhalten wird.[1] 10 g Diaquotetramminsulfat, in 50 ccm kalter konz. Schwefelsäure gelöst, liefern, wenn der Lösung nach 24 Stunden 50 ccm konz. Salzsäure wie oben zugetropft werden und das nach 48stündigem Stehen abgeschiedene Praseosalz entweder mit verdünnter Schwefelsäure salzsäurefrei oder mit verdünnter Salzsäure schwefelsäurefrei gewaschen wird, bezw. 8.65 g saures Praseosulfat (Rechn. 8.83) oder 7.25 g Praseochlorid (Rechn. für wasserfreies 6.99, für Salz mit 1 Mol. Wasser 7.53).

Schon hieraus folgt, dafs das letztere Salz nicht, wie KLEIN's Analyse vermuten läfst, wasserfrei sein kann. In der That verliert es bei 100° im Verlauf von 1—2 Stunden 7.09 °/₀ (Rechn. für $1H_2O = 7.16$) und in 24 Stunden ganz unerheblich mehr, folglich, was im voraus nicht zu bezweifeln war, vollständig mit FR. ROSE's Analyse übereinstimmend.[2]

Während somit das Praseochlorid, neben Vitriolöl getrocknet, 1 Mol. Wasser enthält, ist das Bromid, mit KLEIN's Analyse übereinstimmend, wasserfrei. Es kann aus dem sauren Sulfat ganz analog wie das Chlorid (s. unten) dargestellt werden. 1 g Sulfat liefert unschwer 0.9 g schwefelsäurefreies Bromid (Rechn. 0.95).

0.4023 g (neben Vitriolöl getr.) ergaben, nach Kochen mit Natron u. s. w. 0.6841 g Ag(Cl.Br) (= 170.1 °/₀; Rechn. für wasserfreies 170.86, für Salz mit $1H_2O$: 160.47), die in 0.6193 g AgCl umgesetzt wurden. Das Salz enthält somit 25.2 °/₀ Cl, 29.1 Br (Rechn. 25.54 und 28.78).

Bei 100° verliert das neben Vitriolöl getrocknete Chlorobromid etwa 2 °/₀ in 24 Stunden, dann sehr langsam mehr. Nach etwa 6 Wochen ist es dann unter einem Gesamtverlust von etwa 25 °/₀ himmelblau geworden. Ein Verlust von $2NH_3 + Cl$ wird eben 25 °/₀

[1] *Diese Zeitschr.* 2, 281 und 296.
[2] GMELIN-KRAUT, *Handb. d. anorg. Chem.* 3, 480.

betragen, und in der That enthält der Rückstand auf 1 Atom Co 1 Atom Cl und 1 Atom Br.

Betreffend das Bromid kann ich daher KLEIN's Angabe ganz bestätigen. Dagegen ist es mir unverständlich, was er über das Verhalten der Lösung des sauren Sulfats gegen Natriumdithionat mitteilt:[1] „Natriumdithionat fällt zuerst einen braunen Niederschlag, der nach einiger Zeit (wahrscheinlich unter Reduktion zu Kobaltoammin) grün wird.“ Schüttelt man nämlich 1 g des sauren Sulfats mit etwa 40 ccm kaltem Wasser, so löst es sich sogleich vollständig, und die grüne Lösung scheidet, mit einer gesättigten Lösung von Natriumdithionat versetzt, sofort einen grünen, glänzenden, krystallinischen Niederschlag aus, und zwar so reichlich, daſs das Ganze fast erstarrt. Unter dem Mikroskope zeigt er flache, durch ein Doma zugespitzte Nadeln, oftmals unter geraden Winkeln verwachsen. Mit eiskaltem Wasser, worin er jedoch keineswegs unlöslich ist, schwefelsäurefrei, schlieſslich mit Weingeist zu waschen und neben Vitriolöl zu trocknen. Ausbeute wegen der Löslichkeit nur 0.5 g.

0.3991 g schmolzen bei gelindem Erhitzen zu blauer Masse, die bei weiterem Erhitzen fest wurde und bei schwachem Glühen Kobaltsulfat, jedoch mit etwas schwarzem Kobaltoxyd gemengt, hinterlieſs. Nach Befeuchten mit Vitriolöl und wieder schwach geglüht, wurden 0.2222 g reines $CoSO_4$ erhalten = 55.69 % (Rechn. für $[Cl_2.Co.(NH_3)_4]_2S_2O_6 = 55.75$).

Schüttelt man 1 g Praseochlorid mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure, läſst 24 Stunden stehen und wäscht dann mit verdünnter Schwefelsäure chlorfrei und mit absolutem Alkohol säurefrei, so erhält man 1.15 g (Rechn. 1.25) reines saures Sulfat. Umgekehrt liefert 1 g des letzteren bei entsprechender Behandlung mit halbkonzentrirter Salzsäure 0.8 g (Rechn. 0.85) schwefelsäurefreies Chlorid.

Da diese Umsetzungen so leicht und vollständig vor sich gehen, habe ich versucht, dieselben auf das in wässerigen Lösungen so unbeständige Dichrochlorid anzuwenden, weil die Konstitution dieses Salzes noch zweifelhaft ist[2] und die Leitfähigkeit, welche nicht unter normalen Umständen bestimmt werden konnte, kaum maſsgebend sein kann. In der That ist es mir gelungen auf chemischem Weg die Konstitution der Dichrosalze sicher zu stellen. Es hat sich gezeigt, daſs die zuerst von WERNER ausgesprochene, allerdings nur auf physikalische Verhältnisse fuſsende Auffassung, daſs Dichro-

[1] Dissertation S. 25. *Diese Zeitschr.* **14**, 30.

[2] *Diese Zeitschr.* 7, 321—322.

chlorid mit Praseochlorid analog ist, durch das chemische Verhalten der Salze vollständig bestätigt wird. Nicht nur bildet das Dichrochlorid ganz analog dem Praseochlorid ein saures Dichlorosulfat, sondern aus dem letzteren läſst sich ein krystallinisches Dichloronitrat erhalten. Wird das saure Dichrosulfat in trockenem Zustande mit Silbernitratlösung versetzt, so wird es sogleich in ein hellgrünes Salz verwandelt, zweifellos mit A. Klein's Silberpraseosulfat analog, das sich aber fast sogleich unter Violettfärbung der Flüssigkeit und Abscheidung von Chlorsilber zersetzt. Wie die wässerige Lösung des sauren Praseosulfats bald violett wird und dann violette Krystalle von Chloro-Aquotetramminsulfat ausscheidet, so liefert das saure Dichrosulfat unter analogen Umständen violette, schwerlösliche Krystalle von Chloro-Diaquotriamminsulfat, die noch dazu mit dem genannten Aquotetramminsalz isomorph sind. Folgende Verbindungen entsprechen sich hiernach vollständig:

Praseosalze	Dichrosalze
$Cl_2.Co.(NH_3)_4.Cl,H_2O.$	$Cl_2.Co.(NH_3)_3OH_2.Cl.$
$Cl_2.Co.(NH_3)_4.NO_3.$	$Cl_2.Co.(NH_3)_3OH_2.NO_3.$
$Cl_2.Co.(NH_3)_4.SO_4H.$	$Cl_2.Co.(NH_3)_3OH_2.SO_4H.$
$Cl.Co\begin{matrix}.OH_2.\\.(NH_3)_4.\end{matrix}\Big\}SO_4.$	$Cl.Co\begin{matrix}.OH_2.\\.(NH_3)_3OH_2.\end{matrix}\Big\}SO_4.$

Zur Darstellung von Dichrochlorid wende ich als Ausgangsmaterial Triamminkobaltnitrit an. Man pulverisiert 10 g Triamminnitrit, übergieſst es in einem Becherglas mit 100 ccm konz. Salzsäure, erwärmt in einem siedenden Wasserbade einige Minuten, bis eine sehr lebhafte Gasentwickelung eintritt, nimmt dann das Becherglas aus dem Wasserbade und stellt es auf eine Asbestplatte 24 Stunden hin. Sofern das Dichrosalz sich abgesetzt hat, dekantiert man die obenstehende olivengrüne Flüssigkeit. Sonst versetzt man mit 100 ccm halbkonzentrierter Salzsäure, rührt um, läſst absetzen, dekantiert, bringt den Niederschlag mittels halbkonzentrierter Salzsäure auf ein gehärtetes Filtrum, wäscht unter Saugen ein paarmal damit, dann mit absolutem Alkohol säurefrei und trocknet neben Vitriolöl. Ausbeute 8 g reines Dichrochlorid in feinen Nadeln.

Saures Dichloro-Aquotriamminkobaltsulfat, $Cl_2.Co(NH_3)_3OH_2.SO_4H.$

Werden 5 g des wie oben erhaltenen Dichrochlorids mit 75 ccm halbkonzentrierter Schwefelsäure[1] zerrieben, damit 24 Stunden stehen

[1] D. h. ein kaltes Gemenge von gleichen Volum konz. Schwefelsäure und Wasser.

gelassen und der nach Chlorwasserstoff riechende dünne Brei auf ein Filtrum von künstlichem Bimstein unter Saugen filtriert,[1] das graugrüne, aus sehr kleinen Nadeln bestehende Salz mit derselben Schwefelsäure salzsäurefrei, dann mit absolutem Alkohol vollständig säurefrei gewaschen und neben Vitriolöl getrocknet, so erhält man 6.1 bis 6.2 g reines saures Dichrosulfat (Rechn. 6.31).

0.4257 g schmolzen bei schwacher Hitze zu blauer Masse, die bei weiterem Erhitzen fest wurde und bei schwachem Glühen 0.2205 g, eine Spur von schwarzen Kobaltoxyden enthaltendes Kobaltsulfat hinterliefs. Nach Befeuchten mit Vitriolöl und erneutem Glühen wog dasselbe 0.2212 g.

0.4453 g ergaben nach dem Kochen mit Natron 0.4292 g AgCl.

		Rechnung:	Gefunden:
2Cl	71	23.99	23.85
Co	59	19.93	19.87
$3NH_3,OH_2,OH$	86	29.05	—
SO_3	80	27.03	26.94
$Cl_2.Co.(NH_3)_3,OH_2.SO_4H$	296	100.00	

In gröfseren Nadeln erhält man das Salz beim Auflösen des wie oben gewonnenen in 10 Teilen eiskaltem Wasser und bei sofortigem Eingiefsen der noch graugrünen Lösung in abgekühlte, halbkonz. Schwefelsäure. Wie schnell man aber auch arbeitet, immer bleibt doch ein beträchtlicher Teil Salz mit violetter Farbe gelöst. Der gebildete Niederschlag ist deutlich krystallinisch, blaugrün, und zeigt unter dem Mikroskop ziemlich lange, gewöhnlich gestreifte, schief abgeschnittene, häufig durch Zwillingsbildung an den Enden geklüftete, kaum oder nicht dichroitische Nadeln. Genau in derselben Gestalt erscheint das auf dieselbe Weise aus verdünnter Lösung abgeschiedene Praseosalz. Durch halbkonzentrierte Salzsäure wird das trockne saure Dichrosulfat sofort in Dichrochlorid verwandelt (wie das saure Praseosulfat in Praseochlorid). Doch wird das Dichrochlorid hieraus als graugrünes Pulver erhalten, welches erst beim längeren Stehen unter der Flüssigkeit in gröfsere Krystalle übergeht. Das saure Sulfat löst sich in 5—6 Teilen kalten Wassers. Die Lösung ist sogleich graugrün, wird sehr bald violettblau und dann violett. Versetzt man die violette Lösung mit konz. oder mit verdünnter Salzsäure und absolutem Alkohol, so scheidet sich nicht etwa Chlorodiaquotriamminchlorid ab, sondern Dichrochlorid in sechsstrahligen Sternen, etwa wie Schneeflocken, daher, weil parallel

[1] Das Filtrat erscheint fast vollständig farblos.

der Basis, nicht dichroitisch. Beim Stehen unter der Flüssigkeit bilden sie sich jedoch allmählich in dichroitische hexagonale Prismen um.

Das Silbersalz, $Cl_2.Co.(NH_3)_3OH_2.SO_4Ag$, wird auf folgende Weise annähernd rein als hell olivengrüner Niederschlag erhalten. Man schlemmt 0.5 g des sauren Sulfats mit absolutem Alkohol, dekantiert so, dafs nur etwa 6 ccm absoluter Alkohol zurückbleiben, kühlt in Eis ab und versetzt mit 6 ccm eiskalter Silbernitratlösung (1 : 20), rührt einen Augenblick um, filtriert schnell unter Saugen, wäscht einmal mit eiskaltem 50 %igen Weingeist, dann säurefrei mit eiskaltem absolutem Alkohol und trocknet neben Vitriolöl. Das Filtrat ist fast vollständig farblos. Das Salz zersetzt sich mit kaltem Wasser sehr leicht zu Chlorsilber und einer blauen Lösung.

0.5253 g (neben Vitriolöl getr.) ergaben beim Erhitzen mit Wasser und verdünnter Salpetersäure 0.1772 g AgCl = 25.40 % Ag. Das Filtrat schied mit Silbernitrat 0.2054 g AgCl ab = 9.65 % Cl. Die hiervon filtrierte Flüssigkeit wurde mit Salzsäure gefällt, und das Filtrat lieferte nach Eindampfen mit Salzsäure zur Trockne 0.3104 g $BaSO_4$ = 20.29 % SO_3. Für ein Gemenge von 95 % des reinen Silbersalzes und 5 % des sauren Sulfats berechnen sich: 25.46 % Ag, 9.55 % Cl, 20.29 % SO_3. Für reines Silbersalz berechnen sich: 26.80 % Ag, 8.81 % Cl, 19.89 % SO_3. Obwohl die gefundenen Zahlen hiervon nicht stark abweichen, mufs doch notwendig ein Gemenge vorliegen. Sonst sollten nämlich die zwei gefundenen Chlorsilbermengen annähernd identisch sein, was aber bei weitem nicht der Fall ist.

Wie ich früher nachwies,[1] liefert Dichrochlorid beim Erwärmen mit Oxalsäure ein blaues, krystallinisches Salz, für welches ich die Zusammensetzung $Co(NH_3)_3C_2O_4Cl, ^1/_2H_2O$ fand. Es lag die Möglichkeit vor, dafs das Salz in der That 1 Mol. H_2O enthielt und als Oxalo-Aquotriamminchlorid, $C_2O_4 : Co(NH_3)_3OH_2.Cl$ aufzufassen wäre. In diesem Falle wäre ein entsprechendes Sulfat aus dem Dichrosulfat zu erwarten, und in der That erhält man beim Erwärmen desselben mit Oxalsäure ein blaues, krystallinisches, in Wasser unlösliches Salz. Dasselbe ist aber schwefelsäurefrei und mit dem aus Dichrochlorid erhaltenen identisch.

Dichloro-Aquotriamminkobaltnitrat, $Cl_2.Co.(NH_3)_3OH_2.NO_3$.

Löst man 1 g saures Dichrosulfat in 10 Teilen eiskalten Wassers und giefst sofort die noch graugrüne Lösung in eiskalte,

[1] *Diese Zeitschr.* 11, 434.

verdünnte Salpetersäure, so scheidet sich sogleich krystallinisches Dichronitrat als dunkel graugrüner, krystallinischer Niederschlag ab. Doch bleibt immer ein grofser Teil mit violetter Farbe, vermutlich als Diaquotriamminsalz, gelöst. Man filtriert sogleich, wäscht mit verdünnter Salpetersäure unter Saugen, dann mit absolutem Alkohol säurefrei und trocknet neben Vitriolöl. Ausbeute etwa 0.5 g. Unter dem Mikroskop sehr kleine, dichroitische Prismen (blaugrün, blafsrot), häufig kreuzweise verwachsen; häufig schrumpfen die Kreuze zu kleinen vierstrahligen Sternen oder quadratischen Tafeln ein. Ganz in derselben Gestalt erscheint das in analoger Weise aus verdünnter Lösung dargestellte Praseosalz.

0.3094 g (neben Vitriolöl getr.) wurden mit Barytwasser gekocht. Aus dem Filtrat von abgeschiedenem Kobaltoxyd wurde der überschüssige Baryt durch Kohlensäure beseitigt. Das Filtrat vom Baryumkarbonat, zur Trockne eingedampft und mit Wasser ausgezogen, lieferte mit Schwefelsäure 0.4099 g $BaSO_4$ und die hiervon filtrierte Flüssigkeit 0.3365 g AgCl.

		Rechnung:	Gefunden:
2Cl	71	27.20	26.91
$^1/_2N_2O_5$	54	20.69	20.46

Chloro-Diaquotriamminkobaltsulfat, $Cl.Co\begin{matrix}\cdot OH_2\cdot \\ \cdot(NH_3)_3OH_2\cdot\end{matrix}\Big\}SO_4$.

Löst man 1 g des sauren Dichrosulfats in 5 ccm kalten Wassers unter Umrühren und läfst die Lösung einige Stunden stehen, so scheidet sich eine violettrote Krystalldruse aus, aus obigem Salze bestehend. Wird dieselbe zerquetscht und mit Weingeist von 50 % bespült, so erhält man das Salz sogleich rein. Dasselbe ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in verdünntem Weingeist fast ganz unlöslich. Unter dem Mikroskop zeigt es rhombische Tafeln von $78^1/_2$—79^0, folglich mit dem Chloro-Aquotetramminsulfat[1] isomorph. Unter halbkonzentrierter Salzsäure verwandelt es sich im Verlauf von 24 Stunden in Dichrochlorid. Aus einer verdünnten Lösung des sauren Dichrosulfats entstehen allmählich gelbe Prismen, vermutlich Triaquotriamminchloridsulfat, doch ist das Salz noch nicht untersucht.

0.3805 g (neben Vitriolöl getrocknet, wo das lufttrockene übrigens nichts verliert) ergaben nach dem Kochen mit Natron, das schon in der Kälte sogleich zersetzt, 0.1933 g AgCl und 0.2139 g $CoSO_4$.

[1] *Journ. pr. Chem.* [2] **42**, 214.

0.3286 g (desgl.) schmolzen bei gelindem Erhitzen zu blauer Masse, die bei weiterem Erhitzen bald fest wurde und 0.1805 g $CoSO_4$ (mit Spuren von Kobaltoxyd) hinterliefs, welche nach Befeuchten mit Vitriolöl und erneutem Glühen 0.1830 g wogen = 55.69 % $CoSO_4$ (Rechn. 55.86).

		Rechnung:	Gefunden:	
Cl	35.5	12.79	12.57	
Co	59	21.26	21.40	21.20
$3NH_3.OH_2$	87	31.35	—	
SO_4	96	34.60	—	34.49
$Cl.Co.(NH_3)_3(OH_2)_2.SO_4$	277.5	100.00		

Kopenhagen, Laboratorium der polyt. Lehranstalt, 31. März 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. April 1897.

Die Anwendung der Jodsäure bei der Analyse von Jodiden.

Von

F. A. Gooch und C. F. Walker.[1]

Mit 1 Figur im Text.

Es ist schon seit langem bekannt, daſs Jodsäure durch einen Überschuſs von Jodwasserstoff leicht und vollständig nach der Gleichung

$$HJO_3 + 5HJ = 6J + 3H_2O$$

reduziert wird.

Um diese Reaktion zur quantitativen Bestimmung der Jodsäure anwenden zu können, hat man nur nötig, zur freien Jodsäure oder zu einem löslichen Jodat ein lösliches Jodid im Überschuſs hinzuzufügen, anzusäuern — am besten mit verdünnter Schwefelsäure — und das so in Freiheit gesetzte Jod mit Natriumthiosulfat zu titrieren. Ein Sechstel des so gefundenen Jods entstammt dann der Jodsäure.

Neuerdings ist von Riegler[2] gezeigt worden, daſs diese Reaktion auch zur quantitativen Bestimmung von Jodiden angewandt werden kann. Das durch Zusatz eines bekannten Überschusses von Jodsäure zur Jodidlösung frei gewordene Jod wird durch Petroleumäther entfernt und die überschüssige Jodsäure mit Natriumthiosulfat titriert.

Die vorliegende Untersuchung wurde nun unternommen, um die Grenze der Anwendungsfähigkeit der Reaktion näher zu bestimmen und wenn möglich eine direkte Methode zur quantitativen Bestimmung von Jodiden zu finden, beruhend auf der Einwirkung von Jodsäure oder eines Jodats und freier Schwefelsäure, Neutralisation der Lösung mit einem sauren Karbonat und Titration des freien Jods durch arsenige Säure; fünf Sechstel des so gefundenen Jods müssen dann dem zu bestimmenden Jodid entstammen. Ich habe

[1] Ins Deutsche übertragen von P. Pfeiffer.

[2] *Zeitschr. anal. Chem.* **35**, 305.

nun gefunden, dafs, wenn man gewisse notwendige Bedingungen erfüllt, die vorgeschlagene Methode ganz zufriedenstellende Resultate ergiebt, insofern man nämlich die Bestimmung von Jod auf Jodidlösungen beschränkt, die keine zu grofsen Mengen von Chloriden und Bromiden enthalten.

Es ist einleuchtend, dafs in einer Lösung, welche beträchtliche Mengen Jod neben veränderlichen Mengen der übrigen erwähnten Reagentien, wie auch möglicherweise sonstige Verunreinigungen enthält, sekundäre Reaktionen eintreten können, die in weitem Mafse von Masse, Zeit und Temperatur abhängen und so beschaffen sind, dafs sie die Menge des zu bestimmenden Jods ändern oder einen stark oxydierenden Einflufs auf die arsenige Säure während des Titrierens ausüben. Von Schönbein, Lunge und Schoch, u. a. ist gefunden worden, dafs Jod mit den Alkalien Verbindungen vom Typus R—O—J bildet, und Phelps hat ganz neuerdings gezeigt, dafs die Entstehung einer derartigen Verbindung neben Jodat sehr gut zu beobachten ist, wenn Jod und Baryumhydroxyd bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken. In einer früheren Veröffentlichung des hiesigen Laboratoriums ist ferner gezeigt worden, dafs freies Jod oder ein Jodid und Jodsäure bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure sehr leicht unter Bildung von Jodmonochlorid auf einander reagieren, gemäfs den Gleichungen

$$HJO_3 + 2J_2 + 5HCl = 3H_2O + 5JCl,$$
$$HJO_3 + 2KJ + 5HCl = 3H_2O + 2KCl + 3JCl.$$

Ferner entstehen organische Verbindungen, welche die Gruppen $-J{=}O$ und $-J\!\!<\!\!\begin{array}{l}O\\O\end{array}$ enthalten, in denen also Jod sich analog dem Stickstoff zu verhalten scheint, zahlreich bei der Oxydation von Halogensubstitutionsprodukten. Es könnte also scheinen, dafs die Bildung anorganischer Reduktionsprodukte der Jodsäure unter den bei der Analyse vermutlich eintretenden Bedingungen durchaus nicht unmöglich wäre.

Ein paar einfache qualitative Versuche, welche angestellt wurden, um zu sehen, ob Jod und reine Jodsäure auf einander reagieren, verliefen negativ. So gab ein Tropfen einer $^1/_{10}$-norm. Jodlösung (in Jodkalium) beim Zufügen zu 10 ccm einer $^1/_{10}$-norm. Jodsäure mit Chloroform eine deutliche Färbung. Ähnliche Resultate wurden erhalten, als Jod in wässeriger Lösung angewandt wurde, in der sich kein Jodkalium befand. Einige Tropfen einer wässerigen Jod-

lösung (von beliebiger Stärke) gaben mit 10 ccm einer gesättigten Lösung von Kaliumbikarbonat und 10 ccm einer $^1/_{10}$-norm. Jodsäure dieselbe deutliche Färbung mit Chloroform, wie sie durch dieselbe Jodmenge bei Abwesenheit von Jodsäure hervorgebracht wurde. Es ist also klar, daſs, wenn in dem betrachteten System Reaktionen zwischen Jodsäure und Jodid stattfinden, welche die Menge des aufzufindenden Jods ändern, dieselben bei geringen Mengen dieser Substanzen nicht in Betracht kommen. Hierdurch wird jedoch nicht die Möglichkeit von merkbaren Umsetzungen unter der Massenwirkung von groſsen Jodmengen ausgeschlossen. Die Einwirkung der Salzsäure und wahrscheinlich auch die der Bromwasserstoffsäure auf wechselnde Mengen von Jodsäure, Jod und Jodiden ist ebenso wie die Einwirkung von Alkalikarbonaten auf solche Gemische zweifelsohne kompliziert, mehr oder weniger reversibel und abhängig von den Mengenverhältnissen und der Verdünnung. Bei diesen Reaktionen herrscht das Bestreben, das Jodsäuremolekül zu reduzieren und das Chlorid resp. Bromid des Jods zu bilden. So zeigte Fräul. Roberts, daſs eine Salzsäurelösung, die so verdünnt ist, daſs sie an und für sich nicht auf Jodsäure reagiert, bei der Einwirkung auf ein Gemisch von Jodsäure und freiem Jod oder auf ein Jodid Jodmonochlorid bildet. Ein saures Karbonat kann mit Jodchlorid oder -bromid ein Salz der Sauerstoffsäuren und freies Jod erzeugen.

Der praktische Effekt (unter den Bedingungen der Analyse) der Reaktion zwischen Jod, Jodsäure und den Halogensäuren in Gegenwart von Schwefelsäure und der Reaktionen, welche beim Neutralisieren mit einem sauren Karbonat eintreten, wurde in einer Anzahl Experimente genau bestimmt.

Die vorläufigen Versuche in Tabelle I wurden ausgeführt, um in einer Lösung, welche Schwefelsäure und eine beträchtliche Menge freies Jod enthält, die Wirkung der Neutralisation mit einem sauren Karbonat und des darauffolgenden Titrierens mit einer alkalischen Arsenitlösung festzustellen. Die Gefahr des mechanischen Verlustes an Jod durch das Aufbrausen beim Neutralisieren sowie durch freiwillige Verdunstung an der Oberfläche während der Titration wurde vermindert durch Vornehmen der Neutralisation in der später zu beschreibenden Drexel'schen Waschflasche und dadurch, daſs in demselben groſsen Cylinder, ohne umzugieſsen, titriert wurde. Zu wechselnden Mengen einer frisch eingestellten $^1/_{10}$-norm. Jodlösung wurden nacheinander 5 ccm verdünnte Schwefel-

säure und wechselnde Mengen überschüssigen Kaliumbikarbonats, $^{1}/_{10}$-norm. arsenige Säure in geringem Überschufs in Bezug auf Jod, 5 ccm Stärkelösung und $^{1}/_{10}$-norm. Jodlösung bis zur Färbung zugefügt, so dafs das Gesamtvolumen der Flüssigkeit 250 ccm nicht überstieg. Die Resultate zeigen, dafs, obgleich ein mechanischer oder anderweitiger Verlust bei der Behandlung von grofsen Mengen einer stark konz. Jodlösung zu konstatieren ist, er dennoch innerhalb annehmbarer Grenzen liegt (er beläuft sich auf etwas weniger als 0.0005 g im Mittel) und sichtlich unabhängig ist von dem Überschufs an Karbonat in der Lösung und von der Menge des vorhandenen freien Jods.

Tabelle I.

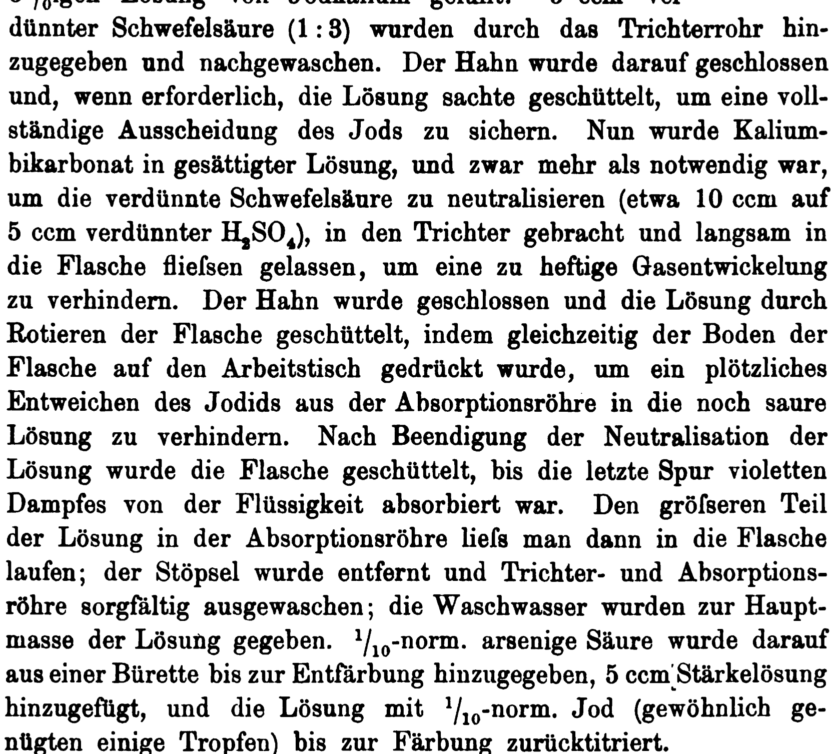
Wirkung des Karbonats.

(5 ccm H_2SO_4 (1 : 3), Gesamtvolumen der Flüssigkeit, 250 ccm.)

No.	Angewandte Menge J (in JK) g	$KHCO_3$ Überschufs ccm	Gefundene Menge J g	Fehler g
1	0.0713	sehr gering	0.0707	−0.0006
2	0.0715	„ „	0.0710	−0.0005
3	0.0713	10	0.0710	−0.0003
4	0.0710	10	0.0706	−0.0004
5	0.0723	10	0.0717	−0.0006
6	0.0713	20	0.0709	−0.0004
7	0.0713	20	0.0709	−0.0004
8	0.3565	sehr gering	0.3560	−0.0005
9	0.3568	„ „	0.3561	−0.0007
10	0.3567	10	0.3563	−0.0004
11	0.3596	10	0.3588	−0.0008
12	0.3565	10	0.3665	0.0000
13	0.3572	20	0.3560	−0.0012
14	0.3567	20	0.3569	+0.0002

In den Versuchen der Tabelle II wurde die vorgeschlagene analytische Methode an Jodkalium studiert, welches in wechselnden Mengen $^{1}/_{10}$-norm. Lösung angewandt und sorgfältig nach der früher im hiesigen Laboratorium ausgearbeiteten Methode eingestellt wurde. Der angewandte Apparat bestand aus einer Drexel'schen Waschflasche von 500—1000 ccm Inhalt, je nachdem die Experimente es verlangten. An der Einleitungsröhre war ein Glashahn und ein Trichter angeschmolzen, an der Ableitungsröhre ein Absorptions-

apparat nach WILL und VARRENTRAPP, wie nebenstehende Figur zeigt. Das zu bestimmende Jodid wurde aus einer Bürette in die Flasche gebracht und sorgfältig nachgewaschen; darauf wurde Kaliumjodat im Überschuſs der theoretisch notwendigen Menge zugegeben (nämlich 5 ccm einer 0.5 $^0/_0$igen Lösung auf je 20 ccm der Jodidlösung) und die Flüssigkeit auf dasjenige Volumen gebracht, bei dem man Jodsäure und Jodwasserstoff auf einander reagieren lassen wollte. Der Stöpsel wurde dann aufgesetzt und die Absorptionsröhre halb, mittels einer Pipette, mit einer 5 $^0/_0$igen Lösung von Jodkalium gefüllt. 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) wurden durch das Trichterrohr hinzugegeben und nachgewaschen. Der Hahn wurde darauf geschlossen und, wenn erforderlich, die Lösung sachte geschüttelt, um eine vollständige Ausscheidung des Jods zu sichern. Nun wurde Kaliumbikarbonat in gesättigter Lösung, und zwar mehr als notwendig war, um die verdünnte Schwefelsäure zu neutralisieren (etwa 10 ccm auf 5 ccm verdünnter H_2SO_4), in den Trichter gebracht und langsam in die Flasche flieſsen gelassen, um eine zu heftige Gasentwickelung zu verhindern. Der Hahn wurde geschlossen und die Lösung durch Rotieren der Flasche geschüttelt, indem gleichzeitig der Boden der Flasche auf den Arbeitstisch gedrückt wurde, um ein plötzliches Entweichen des Jodids aus der Absorptionsröhre in die noch saure Lösung zu verhindern. Nach Beendigung der Neutralisation der Lösung wurde die Flasche geschüttelt, bis die letzte Spur violetten Dampfes von der Flüssigkeit absorbiert war. Den gröſseren Teil der Lösung in der Absorptionsröhre lieſs man dann in die Flasche laufen; der Stöpsel wurde entfernt und Trichter- und Absorptionsröhre sorgfältig ausgewaschen; die Waschwasser wurden zur Hauptmasse der Lösung gegeben. $^1/_{10}$-norm. arsenige Säure wurde darauf aus einer Bürette bis zur Entfärbung hinzugegeben, 5 ccm Stärkelösung hinzugefügt, und die Lösung mit $^1/_{10}$-norm. Jod (gewöhnlich genügten einige Tropfen) bis zur Färbung zurücktitriert.



Probeversuche, die in einer durch Mischen einer Jodatlösung mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) erhaltenen Lösung angestellt wurden, indem wie gewöhnlich mit Natriumbikarbonat neutralisiert, und das Jodid aus der Absorptionsröhre und 5 ccm der Stärkelösung hinzugefügt wurden, ergaben, daſs regelmäſsig ein einziger Tropfen Jodlösung genügte, um die Stärke blau zu färben. Gelegentlich wurde beobachtet, daſs die Mischung, besonders wenn

Chloride oder Bromide zugegen waren, an und für sich eine Spur von Farbe zeigte, die jedoch niemals intensiv genug war, um in Betracht zu kommen. Eine Korrektion des Tropfens Jodlösung, der notwendig war, um die Farbreaktion in den Proben hervorzubringen, wurde gleichförmig bei den Analysen angebracht.

Die Anzahl von Cubikcentimeter $^{1}/_{10}$-norm. arseniger Säure, die notwendig ist, um das freie Jod zu entfärben, ergiebt, multipliziert mit 0.01383 (log 2.140282) die Anzahl Gramme von bei der Analyse verwendetem Jodkalium, welches fünf Sechstel des in der Lösung gebildeten Jods äquivalent ist.

Tabelle II.

Wirkung der Verdünnung.

No.	Angewandtes KJ g	Gefundenes KJ g	Fehler g	Annäherndes Volumen nach Zufügen von H_2SO_4 ccm	Volumen der angewandten H_2SO_4 (1:3) ccm
1	0.0772	0.0768	−0.0004	150	5
2	0.0772	0.0765	−0.0007	150	5
3	0.1544	0.1546	+0.0002	150	5
4	0.1544	0.1541	−0.0003	150	5
5	0.3087	0.3090	+0.0003	150	5
6	0.3087	0.3088	+0.0001	150	5
7	0.3859	0.3864	+0.0005	150	5
8	0.3859	0.3860	+0.0001	150	5
9	0.0772	0.0754	−0.0018	300	5
10	0.0772	0.0757	−0.0015	300	5
11	0.1543	0.1532	−0.0011	300	5
12	0.1544	0.1524	−0.0020	300	5
13	0.0772	0.0744	−0.0028	500	5
14	0.0772	0.0737	−0.0035	500	5
15	0.1544	0.1521	−0.0023	500	5
16	0.1544	0.1512	−0.0032	500	5
17	0.3859	0.3827	−0.0032	500	5
18	0 3859	0.3831	−0.0028	500	5
19	0.0772	0.0744	−0.0028	500	10
20	0.0772	0.0757	−0.0015	500	10
21	0.3859	0.3828	−0.0031	500	10
22	0.3859	0.3827	−0.0032	500	10

Aus diesen Resultaten ergiebt sich, dafs der Verdünnungsgrad der Lösung zur Zeit, wann das Gemisch von Jodid und Jodat an-

gesäuert wird, einen wichtigen Einfluſs auf die Vollständigkeit der Reaktion ausübt. So betrug der mittlere Fehler der Bestimmungen, bei denen das Volumen der Lösung zur Zeit der Reaktion 150 ccm nicht überstieg, Null, während der Fehler bei Volumen von 300 bis 500 ccm bis zu 0.0016 resp. 0.0028 g stieg. Es ist ersichtlich, daſs die Verdoppelung des Gewichts der beim Ansäuern angewandten Schwefelsäure die Menge des bei der gröſsten Verdünnung frei gewordenen Jods nicht vermehrt. Der offenbare Schluſs ist, daſs die Reaktion zwischen dem Jodid und Jodat in einem 150 ccm nicht stark übersteigenden Volumen vorgenommen werden sollte.

In den folgenden Serien von Experimenten, wiedergegeben in Tabelle III, wurde die Wirkung der Einführung eines Chlorids oder Bromids in die Jodidlösung (vor dem Zufügen des Jodats) untersucht. Das Volumen der Flüssigkeit beim Ansäuern wurde auf 150 ccm gebracht, und es wurden annähernd 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) angewandt. Die Art und Weise der Ausführung war sonst ähnlich derjenigen der vorhergehenden Versuchsreihen.

Tabelle III.

Wirkung von Chloriden und Bromiden.

No.	Angewandtes KJ g	Gefundenes KJ g	Fehler g	Angewandtes NaCl g	Angewandtes KBr g
1	0.0772	0.0795	+0.0023	0.2	—
2	0.0772	0.0784	+0.0012	0.2	—
3	0.0771	0.0823	+0.0052	0.5	—
4	0.0773	0.0819	+0.0046	0.5	—
5	0.1544	0.1588	+0.0044	0.5	—
6	0.1544	0.1590	+0.0046	0.5	—
7	0.0772	0.0802	+0.0030	—	0.2
8	0.0773	0.0853	+0.0080	—	0.2
9	0.0772	0.0873	+0.0101	—	0.5
10	0.0772	0.0861	+0.0089	—	0.5
11	0.1544	0.1646	+0.0102	—	0.5
12	0.1543	0.1626	+0.0083	—	0.5

Die durch den Zusatz des Chlornatriums und Chlorkaliums bedingte Zunahme an freiem Jod tritt klar zu Tage. Das Anwachsen des Jods rührt zweifelsohne vom Jodat her, indem während

des Ansäuerns das freie Jod, die Jodsäure und die Salzsäure resp. Bromwasserstoffsäure Jodchlorid oder Jodbromid bilden, gemäſs den oben diskutierten Reaktionen. Die Reaktion zur Bestimmung von Jod in Jodiden ist daher nur in denjenigen Fällen von Wert, in denen Chloride oder Bromide bekanntermaſsen nicht in irgend wie bedeutenden Mengen vorhanden sind. Um den Gehalt einer Lösung von fast reinem Jodkalium zu bestimmen, was bei so manchen Laboratoriumsarbeiten zu geschehen hat, könnte sie nützliche Anwendung finden.

In Tabelle IV sind eine Anzahl Experimente zusammengestellt, die genau so ausgeführt sind, wie die, welche in Tabelle II die besten Resultate zu geben schienen. Das Jodid und ein Überschuſs an Jodat (5 ccm der 5%igen Lösung auf je 20 ccm der $\frac{N}{40}$-Jodidlösung) wurden in 150 ccm Wasser aufgelöst; 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) wurden angewandt, um die Reaktion zu veranlassen, und 10 ccm Kaliumbikarbonat hinzugefügt, um die Schwefelsäure zu neutralisieren. Das freie Jod wurde durch Titration mit $^1/_{10}$-norm. arseniger Säure bestimmt; im einzelnen wurden die Experimente wie die oben beschriebenen ausgeführt.

Tabelle IV.

Analyse von reinem Jodkalium.

No.	Angewandtes KJ g	Gefundenes KJ g	Fehler g
1	0.0814	0.0816	+0.0002
2	0.0814	0.0813	−0.0001
3	0.0814	0.0805	−0.0009
4	0.0815	0.0809	−0.0006
5	0.0814	0.0808	−0.0006
6	0.0814	0.0806	−0.0008
7	0.0814	0.0812	−0.0002
8	0.1628	0.1624	−0.0004
9	0.1628	0.1617	−0.0011
10	0.1628	0.1621	−0.0007
11	0.1628	0.1619	−0.0009
12	0.1628	0.1624	−0.0004

No.	Angewandtes KJ g	Gefundenes KJ g	Fehler g
13	0.1628	0.1621	−0.0007
14	0.1628	0.1626	−0.0002
15	0.2442	0.2451	+0.0009
16	0.2442	0.2442	0.0000
17	0.2442	0.2439	−0.0003
18	0.3256	0.3258	+0.0002
19	0.3256	0.3256	0.0000
20	0.3256	0.3258	+0.0002
21	0.3256	0.3272	+0.0016
22	0.3256	0.3256	0.0000
23	0.4071	0.4076	+0.0005
24	0.4071	0.4080	+0.0009
25	0.4071	0.4073	+0.0002

Das Durchschnittsresultat einer Serie von Bestimmungen, in denen ein grofser Überschufs (0.1 g) von Kaliumjodat angewandt wurde, erwies sich als praktisch identisch mit demjenigen einer ähnlichen Serie, in der nur ein kleiner Überschufs an Jodat vorhanden war. Es scheint also praktisch unnötig zu sein, die Menge des Jodats auf diejenige zu beschränken, welche notwendig ist, um das maximale Gewicht an Jodkalium zu zersetzen, welches wir angewandt haben, nämlich 0.4 g.

Man sieht also, dafs diese Methode zur Bestimmung von Jod in einem Jodid, das frei ist von bemerkenswerten Mengen an Chloriden oder Bromiden, einfach, genügend genau und rasch auszuführen ist, da eine einzige eingestellte Lösung zur Analyse genügt.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, Conn.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Februar 1897.

Die Trennung des Tellurs vom Antimon.

Von

W. Muthmann und E. Schröder.

(Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften in München.)

Das Antimon ist bekanntlich ein häufiger Begleiter des Tellurs; die wichtigeren ungarischen Tellurerze, also namentlich Schrifterz und Blättererz (Nagyágit) sind antimonhaltig; und bei der Analyse dieser interessanten Mineralien hat man demnach eine Trennung der beiden Elemente auszuführen. Bis jetzt kennt man nur zwei Methoden, um diesen Zweck zu erreichen; sie leiden indessen beide an gewissen Mängeln und sind schwierig auszuführen. Die erste beruht auf der Fällbarkeit des Tellurs in salzsaurer Lösung durch Schwefeldioxyd; sie ist die am häufigsten benutzte, aber durchaus nicht einwandfrei, wie es auf den ersten Blick scheinen könnte. Es ist längst bekannt, dafs man Tellur als Präparat durch Ausfällen mit Schwefeldioxyd nicht rein erhalten kann; enthält nämlich eine Lösung Tellur und Antimon nebeneinander, so wird ein Teil des letzteren immer mit gefällt werden, selbst wenn die Menge der freien Salzsäure eine sehr grofse (bis 20 $^0/_0$) ist. Schon aus diesem Grunde ist die Methode für quantitative Zwecke zu verwerfen. Rose[1] schlägt vor, die Lösung mit Weinsäure zu versetzen, indessen haben wir uns überzeugt, dafs auch diese Methode das Mitfallen des Antimons nicht verhindert. Wir verfuhren in der Weise, dafs wir reines TeO_2 und Sb_2O_3 in etwa 20 $^0/_0$iger Salzsäure lösten und dann nach Zusatz von etwa 1 g Weinsäure auf 0.1 g der Mischung in der Siedehitze Schwefeldioxyd einleiteten; der schwarze, flockige Niederschlag enthielt ziemlich bedeutende Mengen Antimon.

[1] *Analytische Chemie* (6. Aufl.), 2. Teil, S. 438.

Eine zweite Methode wäre die von WÖHLER,[1] welcher die feingepulverten Tellurerze mit verkohltem Weinstein unter Luftabschlufs einige Stunden im Tiegel glüht, mit Wasser auszieht und das in Lösung gegangene Tellurkalium durch Einblasen von Luft zersetzt; es wird sodann das Tellur in metallischem Zustand abgeschieden. Dies Verfahren kann wegen der leichten Zersetzbarkeit des Telluralkalis keine guten Resultate geben. Wir haben (zur Trennung von Tellur und Selen nach der Cyankaliummethode) öfter Tellurkaliumlösungen unter den Händen gehabt, und beobachtet, dafs man eine solche Lösung nicht von einem Gefäfs ins andere giefsen kann, ohne dafs eine Abscheidung von Tellur stattfindet. Es dürfte also sehr schwierig, wenn nicht unmöglich sein, die WÖHLER'sche Schmelze zu extrahieren und den kohlehaltigen Rückstand mit Wasser auszuwaschen, ohne dafs Tellur sich abscheidet und in Verlust gerät.

Unsere Methode, welche wir bei der Analyse von Blättererzen mit dem besten Erfolge anwendeten, beruht auf der leichten Zersetzlichkeit des Schwefeltellurs und der Unlöslichkeit des entstehenden Tellurs in mäfsig konz. Salzsäure. Ein Tellursulfid dürfte überhaupt in reinem Zustand nicht zu erhalten sein, wir verweisen in dieser Beziehung auf die Beobachtungen von BECKER,[2] die wir in allen Einzelheiten bestätigen können. Leitet man in eine Tellurdioxyd enthaltende salzsaure Lösung Schwefelwasserstoff ein, so bewirkt jede Blase zuerst eine rotbraune Trübung, die nach wenigen Sekunden in eine schwarze Fällung sich verwandelt; die entstandene schwarze Substanz ist nichts als ein mechanisches Gemenge von Tellur und Schwefel. Das Tellur ist nun in einer Salzsäure, deren Gehalt an HCl 20 % nicht übersteigt, völlig unlöslich, während sich Antimonsulfid leicht auflöst, und schien uns diese Verschiedenheit im Verhalten der beiden Körper ein gutes Mittel zur Trennung, was sich auch als richtig herausstellte. Zunächst wurde die Methode an Mischungen von Sb_2O_3 und TeO_2 erprobt, und dabei in folgender Weise verfahren: Die mit Weinsäure versetzte salzsaure Lösung der beiden Oxyde wird durch mehrstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff völlig gefällt, und der ausgewaschene Niederschlag mit Schwefelkaliumlösung in der Wärme digeriert; es geht dann alles in Lösung, das Tellur als Sulfotellurit. Diese Lösung, die nicht zuviel überschüssiges Schwefelkalium enthalten darf, wird nun unter Um-

[1] *Mineralanalyse in Beispielen* (2. Aufl.), S. 109.
[2] *Lieb. Ann.* (1876) 180, 257.

rühren in heifse, 20%ige Salzsäure, die ebenfalls Weinsäure enthält, eingegossen, und einige Zeit digeriert, bis der Niederschlag flockig geworden ist und sich völlig abgesetzt hat. Man filtriert sodann ab, wäscht zunächst mit heifser Salzsäure, sodann mit weinsäurehaltigem Wasser, bis das Filtrat kein Antimon mehr enthält, und bestimmt die so getrennten Metalle nach den gewöhnlichen Methoden. Den Tellur und Schwefel enthaltenden Niederschlag mufs man in rauchender Salpetersäure lösen und das Tellur als Metall oder als Dioxyd wägen.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

	Angewandte Substanz	Gefunden	Differenz	Differenz auf die Oxyde berechnet
I.	0.1282 g TeO_2	0.1007 g Te = 0.1261 g TeO_2	0.0021 g	−0.61 %
	0.1316 g Sb_2O_3	0.1528 g Sb_2S_3 = 0.13095 g Sb_2O_3	0.00065 g	−0.25 %
II.	0.0927 g TeO_2	0.0736 g Te = 0.09215 g TeO_2	0.00055 g	−0.36 %
	0.0595 g Sb_2O_3	0.0688 g Sb_2S_3 = 0.05899 g Sb_2O_3	0.00051 g	−0.33 %
III.	0.1526 g TeO_2	0.1212 g Te = 0.15175 g TeO_2	0.00085 g	−0.31 %
	0.1233 g Sb_2O_3	0.1437 g Sb_2S_3 = 0.12317 g Sb_2O_3	0.00013 g	−0.05 %

Die Resultate sind also verhältnismäfsig recht befriedigende und jedenfalls bessere, als sie mit einer der anderen Methoden erhalten werden können; man mufs indessen genau nach obiger Vorschrift verfahren und darf besonders nicht versäumen, den beim Eingiefsen der Schwefelkaliumlösung in Salzsäure erhaltenen Niederschlag auch auf dem Filter noch zweimal mit heifser Salzsäure zu waschen, da sich dem Tellur sonst unfehlbar Antimon beimengen würde.

Analyse eines Blättererzes von Nagyág.

Das von uns untersuchte Mineral verdanken wir der Liebenswürdigkeit von Herrn Prof. Dr. P. Groth; dasselbe stammt von einer sehr reichen, in der hiesigen mineralogischen Sammlung des Staates befindlichen Stufe. Es war schön krystallisiert, soweit man

sehen konnte völlig einheitlich und lag in Form von dünnen, biegsamen, sehr weichen, bleigrauen Blättchen vor; die qualitative Analyse ergab Pb, Au, Sb, Te, S; keine Spuren von Ag, Cu und Fe; wir hatten also sehr reines Material zur Verfügung. Wir haben zwei Analysen ausgeführt; bei der ersten wurde das Mineral mit rauchender Salpetersäure im Einschmelzrohr bei 260° aufgelöst, das zweite Mal einfach mit Königswasser auf dem Wasserbade behandelt. Aus der salzsauren, mit Weinsäure versetzten Lösung wurde zunächst mit Oxalsäure das Gold gefällt, aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff Blei, Antimon und Tellur abgeschieden, der Niederschlag mit Schwefelkalium digeriert, und schliesslich Sb und Te wie oben angegeben getrennt. Den Schwefel haben wir jedesmal in einer besonderen Portion bestimmt.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

	I.	II.
	Angewendet 0.4286 g.	Angewendet 0.5539 g.
Pb	53.55 %	53.76 %
Au	9.47 „	9.56 „
Sb	6.05 „	— „ [1]
Te	18.99 „	19.51 „
S	11.895 „	12.40 „
Gangart (Quarz)	0.56 „	— „
	100.515 %	

Die etwas höheren Zahlen bei Analyse II sind dem Umstande zuzuschreiben, dafs keine Gangart vorhanden war.

Bringt man bei Analyse I den Quarz in Abrechnung und dividiert die Prozente durch die Atomgewichte, so erhält man:

$$\begin{aligned} &Pb : Au : Sb : Te : S \\ &= 0.260 : 0.0483 : 0.0507 : 0.1504 : 0.3825 \\ &= 10.4 : 1.932 : 2.028 : 6.015 : 15.3. \end{aligned}$$

Auffallend ist bei diesem Verhältnis, dafs sich Au : Sb : Te ziemlich genau wie 2 : 2 : 6 verhalten; man könnte also die Formel

$$Sb_2Te_3.Au_2Te_3.5Pb_2S_3$$

aufstellen. Die Annahme eines Bleisesquisulfides, das dem Pb_2O_3 entsprechen würde, erscheint allerdings befremdend, da eine solche Verbindung bis jetzt nicht bekannt ist. Will man davon absehen, so könnte man unter der Voraussetzung, dafs etwas zuviel Schwefel gefunden wurde, folgende Formel aufstellen:

$$8PbS.2PbTe.2AuTe_2.Sb_2S_3.$$

[1] Konnte infolge eines Unfalles leider nicht gewogen werden.

Die in der Natur vorkommenden Sulfide, Arsenide, Telluride u. s. w. der Schwermetalle besitzen häufig eine Zusammensetzung, welche sich mit der Valenztheorie nicht in Einklang bringen läfst. Wir erinnern nur an den Schwiefelkies FeS_2, den Arsenkies FeAsS, den Kobaltglanz CoAsS; ferner den Melonit, der nach GENTH der Hauptsache nach aus Ni_2Te_3 besteht; im Schrifterz mufs man die ganz abnormen Verbindungen $AgTe_2$ und $AuTe_2$ annehmen; es liefsen sich diese Beispiele leicht vermehren. Wir halten es daher im vorliegenden Falle für zwecklos, die obigen Formeln für das Blättererz näher zu diskutieren und begnügen uns mit der empirischen Zusammensetzung $Pb_{10}Au_2Sb_2Te_6S_{15}$.

Jedenfalls dürfte diese Formel der wahren Zusammensetzung des Minerales sehr nahe kommen, da wir mit ganz einwurfsfreiem Material gearbeitet haben und die Analysen mit gröfster Sorgfalt ausgeführt wurden. Die in letzter Zeit veröffentlichten Untersuchungen von SIPÖCZ[1] und HANKO[2] wurden mit eisenhaltigem, also wohl nicht vollkommen einheitlichem Material ausgeführt; auch stand den Genannten die oben beschriebene gute Trennungsmethode nicht zur Verfügung.

---

[1] TSCHERMAK's *Mineral. und petrogr. Mitt.* (1886) 7, 267.

[2] *Zeitschr. Krystallogr.* 17, 514.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Januar 1897.

Referate.

Die Fortschritte der quantitativen Analyse durch Elektrolyse

während des Jahres 1896.

Bearbeitet von WALTHER LÖB.

Es entspricht dem natürlichen Entwickelungsgang, daſs mit der fortschreitenden theoretischen Erkenntnis die Arbeit des Ordnens und Sichtens an Stelle der des rein empirischen Sammelns von Beobachtungen tritt. Die notwendigen Angaben über Stromverhältnisse sind in ihrer maſsgebenden Bedeutung für das Gelingen der quantitativen elektrolytischen Metallfällung klar gelegt worden, und die hieraus erwachsenden Anforderungen an eine exakte Beschreibung der Methoden haben eine genaue Revision des angehäuften Materials notwendig gemacht. Dieser Aufgabe hat sich im Laufe der letzten Jahre A. CLASSEN mit Unterstützung seiner Assistenten und Schüler unterzogen. Die gesammelten Ergebnisse finden sich in möglichster Vollständigkeit in dem zu Beginn des Jahres 1897 erschienenen, von A. CLASSEN unter Mitwirkung des Referenten verfaſsten Leitfaden der quantitativen Elektroanalyse, welcher als 4. Auflage des bekannten Lehrbuches sich von den früheren Auflagen durch eine, den heutigen Anschauungen entsprechende theoretische Einleitung unterscheidet. In demselben wird die Bedeutung der einzelnen Stromgröſsen für den Gang der Versuche klar gelegt.

B. NEUMANN hat gleichzeitig eine „Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse der Metalle" herausgegeben.

Der Feststellung geeigneter Versuchsbedingungen bei bereits bekannten Methoden und einer eingehenden Kritik derselben dient unter den Veröffentlichungen des Jahres 1896 die Arbeit von M. HEIDENREICH (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 1585). Es wurden hauptsächlich die von SMITH gegebenen Methoden einer Nachprüfung unterzogen, welche sich auf die quantitative Bestimmung von Eisen, Kupfer, Cadmium, Silber, Molybdän und Uran beziehen. Die von HEIDENREICH erhaltenen Resultate sind im allgemeinen wenig befriedigend. Das Eisen nach SMITH's Vorschrift aus citronensaurer Lösung gefällt, enthält stets Kohlenstoff; die Verwendung von Dinatriumphosphat zur elektrolytischen Fällung von Cadmium und Silber läſst stets die Niederschläge schwammig auftreten; Molybdän und Uran konnten überhaupt nicht quantitativ ausgeschieden werden.

Für die Trennungen zweier Metalle wurden gleichfalls die nötigen Bedingungen festzustellen versucht und folgende Daten als die zweckmäſsigsten gegeben:

1. Trennung des Bleies vom Quecksilber. Volumen der Flüssigkeit 120 ccm, davon 20—30 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.3—1.4), bei einer Stromdichte $ND_{100} = 0.2 - 0.5$ Amp.

2. Trennung des Kupfers vom Zink. Volumen der Flüssigkeit 120 ccm, davon etwa 4 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.3). Die Spannung muſs unterhalb 1.4 Volt bleiben. Es scheidet sich nur Kupfer ab.

3. Trennung des Kupfers vom Cadmium. Volumen der Flüssigkeit 120 ccm, davon 15 ccm verdünnte Schwefelsäure (spez. Gew. 1.09). Die Spannung muſs unter 1.85 Volt bleiben, es wird dann bei einer Stromdichte $ND_{100} = 0.03 - 0.07$ nur das Kupfer gefällt.

4. Trennung des Silbers vom Kupfer. Aus der Lösung der Doppelcyanide scheidet sich bei einer Spannung von 1—1.39 Volt und einer Stromdichte $ND_{100} = 0.03 - 0.19$ Amp. nur das Silber ab, so daſs eine Trennung des letzteren vom Kupfer und in gleicher Weise auch vom Zink glatt gelingt. Die Temperatur hält man dabei am besten auf 60—70°. Analog verläuft die Trennung von Quecksilber und Zink sowie von Quecksilber und Nickel.

Eine elektrolytische quantitative Trennung von Silber und Blei lieſs sich nicht ausführen.

Einer weiteren Ausführung ihrer bereits im vorigen Jahre (s. Ref. von Classen und Löb, *Diese Zeitschr.* 12, 399) veröffentlichten Methoden haben Ed. Jordis und C. Engels sich befleissigt.

Ersterer (*Zeitschr. Elektrochemie* 2, 655) sucht seine Methode derart umzugestalten, daſs die mannigfachen Einwände, welche von Seiten Classen's, Nissenson's und Neumann's erhoben sind, hinfällig werden. Er giebt schlieſslich folgende endgültige Vorschrift, welche freilich an Bequemlichkeit und Einfachheit noch viel zu wünschen übrig läſst und zweifellos hinter der Classen'schen Oxalatmethode zurücksteht.

Zu der nicht unter 0.3—0.5 g Zink enthaltenden neutralen Zinklösung giebt man 2 g schwefelsaures und 5—7 g milchsaures Ammon, säuert mit einigen Tropfen Milchsäure an und elektrolysiert unter Benutzung einer Rührvorrichtung mit $ND_{100} = 1.0 - 1.5$ Amp. Nach 40—60 Minuten gieſst man den Elektrolyten in eine zweite Schale um und beendet in dieser, was 20—25 Minuten erfordert, mit gleicher Stromdichte. Vorteilhaft ist eine etwas konzentriertere Lösung: ca. 120—150 ccm. Erhitzt man während der Elektrolyse die Flüssigkeit bis zur Siedetemperatur, so geht die Abscheidung des Zinkes noch schneller von statten.

Eine Bestätigung der genauen Resultate mittels der Oxalatmethode für Zink gab Wagner (*Zeitschr. Elektrochemie* 3, 19), welcher in einer früheren Arbeit (*Zeitschr. Elektrochemie* 2, 613) seine Erfahrungen über quantitative Elektrolyse mitgeteilt hatte und bezüglich der Zinkbestimmung durch Nichtbefolgung der Vorschrift schlechte Resultate erhalten hatte.

C. Engels (*Zeitschr. Elektrochemie* 3, 286 und 305) hat die quantitative Manganbestimmung als Mangansuperoxyd unter Zusatz von Chromalaun und Ammoniumacetat weiter ausgearbeitet. Will man das Verfahren zur direkten Bestimmung des Mangans in Manganaten und Permanganaten verwerten, so wird die essigsaure Lösung derselben mit Wasserstoffsuperoxyd bis zur Entfärbung versetzt, der Überschuſs des letzteren durch Chromsäure zerstört, und die Lösung sofort elektrolysiert. Die Spannung und Intensität kann innerhalb

weiter Grenzen variieren. Die schwachen Ströme einer Thermosäule (0.4 Amp. bei 80°) genügen, um 0.25 g Manganoxyd in $2^1/_2$ Stunden auszuscheiden. Während bei dieser Temperatur das Mangan bereits bei 1 Volt gefällt wird, ist bei gewöhnlicher Temperatur 1.25 Volt erforderlich.

Ist das Mangan in zur Elektrolyse ungeeigneter Lösung, etwa mit anderen Metallsalzen vermengt, vorhanden, so fällt man nach dem Verfahren von JANNASCH mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd und löst den erhaltenen Niederschlag in Essigsäure, welche behufs der Elektrolyse mit Ammoniak wieder neutralisiert werden mufs, auf.

Des weiteren stellte ENGELS Versuche an, den Chromalaun durch andere reduzierende Substanzen, wie Alkohol, Hydroxylamin und Harnstoff zu ersetzen. Nur der erstere bewährt sich, wenn auch nicht mit der Sicherheit wie Chromalaun. Der Verf. giebt Erklärungsversuche für die Wirkungsweise der reduzierenden Substanzen, ohne jedoch die Theorie der Chromalaunwirkung bisher sicher erkannt zu haben.

Der elektrolytischen Bestimmung von Eisen, Nickel und Zink ist eine Arbeit von H. H. NICHOLSON und S. AVERY (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 18, 654) gewidmet.

Die Verf. stellen fest, dafs Eisen bei Gegenwart organischer Säuren oder Stoffe, wie Zucker, Glycerin u. s. w. stets kohlenstoffhaltig ausgeschieden wird, nur Oxalsäure und Ameisensäure lassen kohlenstofffreies Metall zur Fällung gelangen. Ein Zusatz von Borax soll die elektrolytische Abscheidung des Eisens aus Ammoniumoxalathaltiger Lösung begünstigen. Für die Nickelbestimmung bewährt sich der von SMITH und MUHR empfohlene Zusatz von Ammoniumtartrat; wobei im Gegensatz zu dem Eisen Kohlenstoff nicht in das Metall mit übergeht.

Für die Zinkbestimmung führen die vorgeschlagenen Methoden meistens zu befriedigenden Ergebnissen. Gute Resultate giebt auch die folgende, von den Verf. empfohlene Zusammensetzung der Elektrolysenflüssigkeit. Zu 150 ccm Wasser, welches ca. 0.06 g Zink in Form eines Salzes enthält, werden 4—5 ccm Ameisensäure und $1-1^1/_2$ g Soda zugesetzt und die Lösung 3 Stunden lang mit einem Strome bis zu 1 Amp. elektrolysiert.

Eine neue Verwendung der quantitativen Elektrolyse enthält die Veröffentlichung von MAYENÇON (*Berg-Hüttenm. Ztg.* 55, 333), welcher den Strom zur Bestimmung der Kieselsäure in Silikaten benutzt. Alle Silikate, die pulverförmig mit Wasser zu einem Schlamm oder Brei angerieben werden, liefern bei dem Stromdurchgange an der positiven Elektrode lösliche Kieselsäure. Die Ausführung, welche an Talk, Glimmer und Turmalin erprobt wurde, ist die folgende. Eine kleine Menge Silikat wird, zu einem Brei angerührt, auf eine mit dem negativen Pol in Verbindung stehende Metallplatte gebracht, mit Filtrierpapier bedeckt und auf dieses eine zweite Metallplatte gelegt, welche mit dem positiven Pol in Verbindung steht. Glüht man die letztere Platte nach Beendigung der Elektrolyse aus, so bleibt die Kieselsäure als körniger Niederschlag zurück. Wendet man als positive Metallplatte Silber, Zink oder Kupfer an, so entstehen die entsprechenden Silikate, die durch Behandlung mit Säuren zersetzt werden.

Beiträge zur Elektroanalyse der Metalle der Schwefelammoniumgruppe lieferte M. ENGELS (*Chem. Rundsch.* 1896, 5 u. 20). Bekanntlich ist es bisher noch nicht gelungen, eine elektrolytische Trennung des Eisens vom Mangan

in der Weise zu bewerkstelligen, dafs der Mangangehalt sofort ermittelt wird. Engels giebt folgende Vorschrift: Eisen und Mangan werden in Form ihrer Oxydulammoniumsulfate in Wasser gelöst und in eine gleichzeitig als Kathode dienende Platinschale gebracht. Der Anodenraum wird durch ein Becherglas gebildet, welches durch ein Heberohr mit der Platinschale in Verbindung steht und die positive Elektrode enthält. Nun wird mit Schwefelsäure angesäuert, ein Wasserstoffstrom durch den Anodenraum zur Reduktion höherer Oxydationsstufen des Mangans eingeleitet und mit 40—60 Volt elektrolysiert, welche bei dem grofsen Widerstande nur 0.4—0.6 Amp. erzeugten. Es soll dann quantitativ das Mangan an der Anode als Superoxyd abgeschieden werden, während in der Kathodenflüssigkeit sich alles Eisen befindet. Der Methode fehlt natürlich jede praktische Bedeutung.

Des weiteren beschäftigt sich der Verf. mit der Prüfung einiger von anderen Forschern gegebenen Vorschriften, ohne in allen Fällen deren Angaben bestätigen zu können. Für die Trennung des Eisens vom Aluminium erwies sich in alkalischer Lösung Zusatz von Seignettesalz als zweckmäfsig.

Man kann sich der Erkenntnis nicht verschliefsen, dafs die wesentlichen Neuerungen in den Methoden der quantitativen Elektrolyse sehr geringfügig sind. Das Gebiet ist zum gröfsten Teile durchgearbeitet. Der rechte Nutzen dieser analytischen Spezialform tritt erst dann zu Tage, wenn sie sich als leicht zu handhabende Methode in den allgemeinen Gang quantitativer Analysen einfügt. Die diese Aufgabe erzielenden Bestrebungen sind namentlich in der Praxis recht zahlreich und haben sich vielfach bewährt.

So hat C. W. Thompson (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **15**, 179) eine Methode der Analyse von Legierungen von Blei, Zinn, Antimon und Kupfer beschrieben, in der chemische und elektrolytische Operationen in geeigneter Weise verwertet werden, ohne dafs direkte Neuerungen in den einzelnen Metallfällungen durch den Strom zu verzeichnen wären.

Ferner haben W. B. Rising und Victor Lenher (*Journ. Am. Chem. Soc.* **1896**) eine elektrolytische Methode zur Bestimmung des Quecksilbers im Zinnober ausgearbeitet. Nach dem Aufschliefsen mit Bromwasserstoffsäure und dem Neutralisieren mit Kalilauge stellt man durch Zusatz von Cyankalium eine klare Lösung dar, aus der mit schwachen Strömen das Quecksilber quantitativ auf Platin sich abscheiden läfst.

Bei den in der Praxis am häufigsten zur Analyse gelangenden Metall- oder Erzgemengen ist es wesentlich, den gegenseitigen Einflufs verschiedener Metalle auf die quantitative Ausfällbarkeit zu kennen. B. Neumann hat die elektrolytische Bleibestimmung bei Gegenwart von Arsen, Selen und Mangan einer Prüfung unterzogen (*Chem.-Ztg.* **20**, 381). Der Verf. liefert den experimentellen Nachweis, dafs die elektrolytische Bleibestimmung aus salpetersaurer Lösung bei Gegenwart von Arsen und Selen total falsche Resultate liefert, während die Gegenwart von Mangan bei genügendem Säurezusatz einen störenden Einflufs auf das Resultat nich auszuüben scheint. —

A. Hallard hat eine Analyse des industriellen Kupfers auf elektrolytischem Wege bekannt gegeben (*Compt. rend.* **123**, 1003 u. 1063). Es handelt sich hier um eine geschickte Verwendung bekannter von Riche, Hampe, Classen und anderen angegebenen Methoden. Es gelingt dem Verf. auch die Verunreinigungen des Kupfers, wie Arsen, Antimon, Nickel und Kobalt, Eisen, Silber, Blei und

Schwefel quantitativ teils gravimetrisch teils elektrolytisch zu bestimmen. Die dabei verwandten Methoden sind bekannt.

Beachtung verdienen die Versuche von R. PAULI, eine Trennung von Metallen mittels löslicher Anoden herbeizuführen (*Elektrochem. Zeitschr.* 3, 180 und 222). Die Möglichkeit, Metalle, welche sich in Form von Metallsalzen in einem Elektrolyt befinden, zu trennen, beruht auf dem Umstand, daſs die verschiedenen Metalle ihren Lösungen gegenüber einen verschiedenen osmotischen Druck besitzen. Überall da, wo z. B. Zink in die Salzlösung eines beliebigen Metalles getaucht das betreffende Metall auf sich niederschlägt, ist dies ein Beweis, daſs der osmotische Druck des Zinkes gegenüber der betreffenden Lösung gröſser ist, als der des auf dem Zink sich ablagernden Metalles. Bezeichnet man diese Art der Metallausscheidung als Kontaktvermetallung, so ist es klar, daſs es ebenso viele galvanischen Elemente geben muſs, als es Kontaktvermetallungen giebt und zwar Elemente, welche nach dem Typus des DANIELL'schen dadurch charakterisiert sind, daſs, wo im letzteren die Kupfervitriollösung ist, die Metallsalzlösung gebracht wird, mittels welcher man kontaktmetallisieren kann, während an Stelle des Zinksulfates die Metallsalzlösung desjenigen Metalles gebracht wird, auf welchem eine solche Kontaktmetallierung möglich ist. Keines der so konstruierten Elemente wird nun in seinem Betriebe gestört, wenn an Stelle der Kupfersulfatlösung ein Gemisch mehrerer Metallsalze gebracht wird, vorausgesetzt nur, daſs die noch vorhandenen Metalle solche sind, deren osmotischer Druck gleich oder kleiner ist als der osmotische Druck der an Stelle des Zinksulfates befindlichen Kombination.

Folgende Metalltrennungen lassen sich ohne weiteres und nach Ansicht des Verf. technisch ausführen:

Kobalt von Eisen aus einer Eisen-Kobaltlösung, Eisen von Zink aus einer Eisen-Zinklösung, Eisen von Kupfer aus einer Eisen-Kupferlösung, Zink von Silber aus einer Silber-Zinklösung, Blei von Quecksilber aus einer Blei-Quecksilberlösung u. s. f.

Als praktisches Beispiel giebt der Verf. das folgende an:

Eine abgewogene Menge von käuflichem Grauspieſsglanz wurde in Salzsäure gelöst, die entstandene Eisen-Antimonchloridlösung filtriert und auf 200 ccm mit Wasser verdünnt. In 100 ccm einer solchen Lösung waren nach gravimetrischer Bestimmung 0.2463 g Antimon.

Die übrigen 100 ccm wurden in einen Thoncylinder gebracht, in welchen ein Kupfercylinder ragte. Der Thoncylinder befand sich in einem Gefäſs, das mit Salmiak gefüllt war und einen den Thoncylinder umhüllenden Cylindermantel aus Eisen enthielt. Diese Anordnung repräsentiert ein galvanisches Element, in dem, sobald man Eisen und Kupfer metallisch verbindet, Eisen in Lösung geht und Antimon sich abscheidet. Bei obigem Versuch war das Element, dessen Spannung ca. 2—3 Volt betrug, 6—7 Stunden geschlossen, während welcher Zeit ein kleines Rührwerk die Eisen-Antimonchloridlösung in Bewegung hielt. Die Spannung war nach dieser Zeit auf Null gesunken. Die Gewichtszunahme der Kupferplatte betrug 0.2438 g.

Zum Schlusse möge noch eine Arbeit von ULLMANN Erwähnung finden über die Abscheidungsformen des Kupfers (Privatmitteilung an den Referenten, erscheint in den *Berichten deutscher Naturforscher und Ärzte 1896* und *Zeitschr. f. Elektrochemie*).

Wenn durch eine Kupferlösung der elektrische Strom geleitet wird, so entsteht bekanntlich an der Kathode entweder ein blanker, metallischer Kupferniederschlag oder aber eine pulverige bis schwammige Ausfällung von rotbrauner bis schwarzer Farbe. — Der Verf. elektrolysierte neutrale Kupfersulfatlösungen zwischen Kupferplatten und hat die Bedingungen von Neuem untersucht, unter welchen der Kupferniederschlag aufhört sich blank auszuscheiden. Er berücksichtigt dabei neben Stromstärke auf die Flächeneinheit (Stromdichte) und Konzentration der Lösung, die Zeit, welche von Stromschluſs bis zum Eintritt der Schwarzfärbung verflieſst. Ullmann war bemüht, durch die Versuchsanordnung Stromlinien sowohl, wie die (durch die Stromleitung bedingten) Konzentrationsänderungen möglichst normal verlaufen zu lassen; die Elektroden lagen horizontal und die obere Elektrode war Kathode.

Für eine Kupfersulfatlösung von bestimmter Konzentration ergab sich zunächst die Gesetzmäſsigkeit, daſs das Produkt aus Stromstärke mal der Wurzel aus der Zeit, welche vom Stromschluſs bis zum Schwarzwerden der Kathode verflieſst, eine Konstante bildet:

$$i\sqrt{t} = \text{konstant.}$$

Bei Untersuchung von Lösungen verschiedener Konzentration ergab sich, daſs diese Konstanten proportional der Konzentration der Lösungen (m) sind; also

$$\frac{i\sqrt{t}}{m} = \text{konstant.}$$

Der Abstand der Elektroden ist ohne Einfluſs auf diese Vorgänge, wie auch bereits Magnus gefunden hat.

Bericht über die Fortschritte der chemischen Mineralogie und Krystallographie

(April 1895 bis Oktober 1896)

von G. Bodländer in Clausthal.

Die Aufgaben und Methoden der chemischen Mineralogie und Krystallographie fallen so vielfach mit denen der anorganischen Chemie zusammen, dafs sich unter der reichen Fülle der Arbeiten auf diesem Gebiete kaum eine findet, die für den Anorganiker ohne Bedeutung wäre. Wenn trotzdem in dem nachfolgenden Bericht nicht alle hierher gehörigen Arbeiten eingehend besprochen werden, so mag das dadurch entschuldigt werden, dafs der Zeitraum, über welchen sich der Bericht erstreckt — April 1895 bis Oktober 1896 — ein zu grofser ist, als dafs das ganze in ihm veröffentlichte Material genügend berücksichtigt werden könnte.

Mineralanalyse. Als hauptsächlichste Aufgabe der chemischen Mineralogie ist die Untersuchung der Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung einerseits, geometrischer Form und physikalischen Eigenschaften andererseits zu betrachten. Erste Voraussetzung für die Lösung dieser Aufgabe ist die genaue Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Mineralien. Trotz der grofsen Zahl veröffentlichter Analysen ist aber selbst für viele der gewöhnlichsten Mineralien die empirische Formel noch nicht genügend sicher gestellt. Die Ursache hiervon liegt zum Teil daran, dafs unreine Substanzen zur Analyse verwendet wurden.

Zur Isolierung reinen Materials dient die Fraktionierung des Mineralpulvers in Anteile verschiedener Dichte durch Benutzung schwerer Flüssigkeiten, die durch leichtere allmählich verdünnt werden können. Für Mineralien, die ein höheres spez. Gew. als 3.6 besitzen, hatte Retgers das leicht schmelzbare Gemisch von Thalliumnitrat mit Silbernitrat vorgeschlagen, dessen spez. Gew. 4.5 ist und welches durch Wasser verdünnt werden kann. S. L. Penfield (*Sill.* [3] 50, 446) hat die Verwendbarkeit dieses Gemisches mit gutem Erfolge geprüft und einen Apparat für die Trennung der Mineralien mit Hilfe dieser Substanz vorgeschlagen. Auch H. Laspeyres (*Zeitschr. Kryst.* 27, 44) empfiehlt eine Vorrichtung zur Scheidung von Mineralien mittels schwerer Lösungen. Leider läfst sich, wie Penfield fand, das Thalliumsilbernitrat nicht zur Trennung der Sulfide benutzen, weil dieselben durch das Silbersalz angegriffen werden. Das wird auch durch J. W. Retgers (*N. Jahrb.* [1896] 1, 212) bestätigt. Versuche mit Thalliumsilberacetat gaben kein günstigeres Resultat. Als brauchbar sind nur zu empfehlen Thalliumacetat vom Schmelzpunkt 110° und dem spez. Gew. 3.9 und Thalliumnitratacetat vom Schmelzpunkt 65° und dem spez. Gew. 4.5.

Von den in der Berichtsepoche veröffentlichten Analysen von Mineralien konnten nur in einzelnen Fällen in der unten angefügten Zusammenstellung die Ergebnisse mitgeteilt werden. Ein Blick auf die Tabelle, die nur die Namen der Mineralien, die Autoren und die Litteraturangabe[1] enthält, genügt, um die Unmöglichkeit zu zeigen, in einem kurzen Bericht mehr mitzuteilen.

Sulfide.

Antimonit, A. LIVERSIDGE (*Chem. News* **74**, 113).
Wismutglanz, W. H. MELVILLE (*Z. Kr.* **24**, 622).
Zinkblende, H. v. FOULLON (*Z. Kr.* **24**, 642).
Greenockit, CHRISTOMANOS (*Compt. rend.* **123**, 62).
Nickeleisensulfid (Polydymit mit Pyrit?), W. F. HILLEBRAND (*Z. Kr.* **25**, 284).
Gersdorffit, F KLOCKMANN (*Zeitschr. pr. Geol.* **1893**, 385).
Safflorit, $FeAs_2.CoAs_2$, H. SJÖGREN (*Z. Kr.* **26**, 94).
Skutterudit, $(Ni, Co, Fe)As_3$, MOSES, WALLER, HINMANN und MATTHEW (*Z. Kr.* **23**, 505).
Cuproplumbit, F. P. DUNNINGTON (*Z. Kr.* **23**, 504).
Calaverit, F. W. HILLEBRAND (*Sill.* [3] **50**, 128).
Cuban, $CuFe_2S_3$, R. SCHNEIDER (*Journ. pr. Chem.* **52**, 555).
Bournonit, G. SMITH (*N. J.* [1896] **1**, 397).
Fahlerz, A. LIVERSIDGE (*Chem. News* **74**, 113).
Polybasid (Pearcit) $9(AgCu)_2S.As_2S_3$, S. L. PENFIELD (*Sill.* [4] **2**, 17).

Oxyde.

Zinnstein, A. LIVERSIDGE (*Chem. News* **74**, 113).
Zinnstein, W. KOHLMANN (*Z. Kr.* **24**, 350).
Cuprocassiterit (wahrscheinlich unreiner Zinnstein), J. ULKE (*Z. Kr.* **23**, 509).
Opal, F. KATZER (*Tsch.* **14**, 483).
Fiorit (Wasser und Fluor enthaltende Kieselsäure), A. DAMOUR (*N. J.* [1896] **1**, 213).
Eisenglanz, R. ROHRER (*Tsch.* **15**, 184).
Ilmenit, A. LIVERSIDGE (*Chem. N.* **74**, 113).
Braunit, G. FLINK (*N. J.* [1895] **2**, 232).
Manganit, $Mn_2O_3.H_2O$, W. H. HOBBS (*Sill.* [3] **50**, 121).
Pyraurit, $Fe_2O_3.6(Mn, Mg)O.15H_2O$, H. SJÖGREN (*Z. Kr.* **26**, 94).

Chloride, Karbonate, Sulfate, Phosphate etc.

Sylvin, W. SCHIMPFF (*Z. Kr.* **25**, 92).
Nantokit, CuCl, A. LIVERSIDGE (*N. J.* [1896] **1**, 13 und *N. J.* [1896] **1**, 398).
Boleït, A. LIVERSIDGE (*N. J.* [1896] **1**, 398).
Parisit, G. NORDENSKJÖLD (*N. J.* [1895] **1**, 455).
Manganspath, H. v. FOULLON (*Z. Kr.* **24**, 642).
Strontianit, G. C. HOFFMANN (*Z. Kr.* **25**, 278).

---

[1] Die Litteraturangaben beziehen sich in vielen Fällen nicht auf die Originalquellen, sondern auf Referate in leicht zugänglichen Zeitschriften Es bedeutet: *Z. Kr.* = *Zeitschrift für Krystallographie; N. J.* = *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie; Sill.* = *American Journal of Science* (*Silliman*); *Tsch.* = *Tschermaks mineralogische u. petrographische Mitteilungen.*

Cerussit, $PbCO_3$, W. H. HOBBS (*Sill.* [3] **50**, 121).
Krokoit, A. LIVERSIDGE (*Chem. News* **74**, 113).
Apatit, A. CARNOT (*Compt. rend.* **122**, 1375).
Spodiosit, $8Ca_3P_2O_8.3CaF_2$, G. NORDENSKJÖLD (*Z. Kr.* **25**, 422).
Wavellit, A. J. MOSES und L. MC. J. LUQUER (*Z. Kr.* **23**, 506).
Phosphoreisensinter, $5Fe_2P_2O_8.2Fe_2(SO_4)_3.60H_2O$, O. RAU (*Z. Kr.* **24**, 613).
Karginit, rhombisch, $(Ca, Mn, Mg, Fe, K_2, Na_2)_3As_2O_8$, H. SJÖGREN (*Z. K.* **26**, 94).
Natronberzeliit, regulär, $(Ca, Mn, Mg, FeNa_2)_3AsO_8$, H. SJÖGREN (*Z. Kr.* **26**, 94).
Descloizit, A. BRUNNLECHNER (*Z. Kr.* **24**, 626).
Monazit, ALBERT THORPE (*Chem. News* **72**, 32).
Mikrolith, $Ca_2Ta_2O_7$, G. NORDENSKJÖLD (*N. J.* [1895] **2**, 245).
Samarskit, Pyrochlor, Tantalit und Niobit, K. VON CHRUSTSCHOFF (*Z. K.* **26**, 335).
Pyrochlor, $3(Ca_7Na_2O_8.Nb_8O_{20}).(Na_2OTiO_2)(Na_2F_6Ti.Na_2F_6Zr)$, P. J. HOLMQUIST (*N. J.* [1895] **2**, 15).
Fergusonit, G. T. PRIOR (*Z. K.* **25**, 300).

Silikate.

Andalusit, F. KATZER (*Tsch.* **14**, 483).
Sillimanit, F. KATZER (*Tsch.* **14**, 483).
Topas, A. LIVERSIDGE (*Chem. News* **74**, 113).
Datolith, A. OSANN (*Z. Kr.* **24**, 543).
„Ceritmineral", G. P. TSCHERNIK (*N. J.* [1896] **1**, 390).
Turmalin, W. H. MELVILLE (*Z. Kr.* **24**, 622).
Zoisit, E. WEINSCHENK (*Z. Kr.* **26**, 156).
Klinozoisit, E. WEINSCHENK (*Z. Kr.* **26**, 156).
Epidot, E. WEINSCHENK (*Z. Kr.* **26**, 156 und **26**, 337).
Epidot, E. H. FORBES (*Sill.* [4] **1**, 26] und MELVILLE, EAKINS und SCHNEIDER (*Z. Kr.* **25**, 184).
Prehnit, MELVILLE, EAKINS und SCHNEIDER (*Z. Kr.* **25**, 184).
Vesuvian, P. JANNASCH und P. WEINGARTEN (*Diese Zeitschr.* **11**, 40).
Vesuvian, $SiO_2 : R_2O_3 : RO$: Krystallwasser 10 : 3 : 12 : 1, W. WEIBULL (*Z. Kr.* **25**, 1).
Granat, E. WEINSCHENK (*Z. Kr.* **26**, 337), Spessartin, ders. (*Z. Kr.* **25**, 357).
Granat, MELVILLE, EAKINS und SCHNEIDER (*Z. Kr.* **25**, 184).
Melanit, L. GENTIL (*Z. Kr.* **26**, 223).
Spessartin, W. H. MELVILLE (*Z. Kr.* **24**, 622).
Pyrop, C. v. JOHN (*Z. Kr.* **24**, 645).
„Schneebergit" (Granat), A. S. EAHLE und W. MUTHMANN (*Sill.* [3] **50**, 244).
Andradit, F. D. ADAMS und B. J. HARRINGTON (*Sill.* [4] **1**, 210).
Andradit, G. C. HOFFMANN (*Z. Kr.* **25**, 278).
Grossular, G. C. HOFFMANN (*Z. Kr.* **25**, 278).
Cordierit, $(Mg, Fe)_2(Al, Fe)_4Si_5O_{18}$, F. KATZER (*Tsch.* **14**, 483).
Beryll, A. LIVERSIDGE (*Chem. News* **74**, 113).
Beryll, L. DUPARC und L. MARASEC (*Z. Kr.* **24**, 647).
Smaragd, P. LEBEAU (*Compt. rend.* **121**, 601).
Epididymit, Si_3O_8BeNaH, G. FLINK (*Z. Kr.* **23**, 344).
Olivin, C. THADDÉEFF (*Z. Kr.* **26**, 78).
Fayalit, G. O. SMITH (*N. J.* [1895] **2**, 25).
Fayalit, Fe_2SiO_4, S. L. PENFIELD und E. H. FORBES (*Sill.* [4] **2**, 129).

Monticellit, $CaMgSiO_4$, S. L. PENFIELD und E. H. FORBES (*Sill.* [4] **2**, 129).
Hortonolith, $(Fe, Mg, Mn)_2SiO_4$, S. L. PENFIELD und E. H. FORBES (*Sill.* [4] **2**, 129).
Forsterit, Mg_2SiO_4, A. ARZRUNI (*Z. Kr.* **25**, 471).
Chondrodit, $Mg_3[Mg(F.OH)]_2(SiO_4)_2$ }
Humit, $Mg_5[Mg(F.OH)]_2(SiO_4)_3$ } H. SJÖGREN und MAUZELIUS (*Chem. Zeitung* **19**, Rep. 315).
Klinohumit, $Mg_7[Mg(F.OH)]_2(SiO_4)_4$ }
Kieselsinter, L. G. EAKINS und H. N. STOKES (*Z. Kr.* **24**, 624).
Kieselsinter, F. P. DUNNINGTON (*Z. Kr.* **23**, 504).
Långbanit, H. SJÖGREN (*Z. Kr.* **26**, 94).
Kentrolith, $(Pb, Mn)_2SiO_4.(Fe, Mn)_2SiO_5$ (*N. J.* [1895] **2**, 240).
Kentrolith, G. NORDENSKJÖLD (*Z. Kr.* **26**, 81).
Melanotekit, G. NORDENSKJÖLD (*N. J.* [1895] **2**, 241).
Diopsid, E. WEINSCHENK (*Z. Kr.* **26**, 337).
Hedenbergit, E. A. WÜLFING (*Tsch.* **15**, 29).
Diallag, G. C. HOFFMANN (*Z. Kr.* **25**, 278).
Pyroxen, MELVILLE, EAKINS und SCHNEIDER (*Z. Kr.* **25**, 184).
Jadeit, $Na_2O.Al_2O_3.4SiO_2$, O. FARRINGTON (*N. J.* [1896] **1**, 19).
Jadeit, M. BAUER (*N. J.* [1896] **1**, 18 und 85).
Hornblende, F. D. ADAM und B. J. HARRINGTON (*Sill.* [4] **1**, 210).
Hornblende, P. FRANCO (*Z. Kr.* **25**, 328).
Hornblende, G. C. HOFFMANN (*Z. Kr.* **25**, 278).
Hornblende, HYDA (*Z. Kr.* **25**, 287).
Aktinolith, G. C. HOFFMANN (*Z. Kr.* **25**, 278).
Nephrit, A. ARZRUNI (*Z. Kr.* **24**, 632).
Arfvedsonit, N. V. USSING (*Z. Kr.* **26**, 104).
Glaukophan, M. BAUER (*N. J.* [1896] **1**, 18).
Glaukophan, L. COLOMBA (*Z. Kr.* **26**, 215).
Natronrichterit, HJ. SJÖGREN (*N. J.* [1896] **2**, 20.
Skapolith, F. P. DUNNINGTON (*Z. Kr.* **23**, 504).
Wernerit (Dipyr), $3(Ca, Mg, Na_2K_2)(Al_2)_2Si_8O_{25}$, W. SALOMON (*Tsch.* **15**, 159).
Sodalith, L. M. LUQUER und H. J. VOLCKENING (*Sill.* [3] **49**, 465).
Sodalith, P. FRANCO (*Z. Kr.* **25**, 328).
Nosean, K. v. CHRUSTSCHOFF (*Z. Kr.* **24**, 647).
Pollucit, $H_2Cs_4Al_4(SiO_3)_9$, H. W. FOOTE (*Sill.* [4] **1**, 457).
Orthoklas, J. FOMME (*Z. Kr.* **25**, 616).
Orthoklas, MOSES, WELLER, HINMAN und MATTHEW (*Z. Kr.* **23**, 504).
Orthoklas, W. H. MELVILLE (*Z. Kr.* **24**, 622).
Mikroklin, W. F. HILLEBRAND (*Z. Kr.* **25**, 284).
Mikroklin, N. V. USSING (*Z. Kr.* **26**, 104).
Anorthoklas, K. v. CHROUSTSCHOFF (*Z. Kr.* **24**, 647).
Anorthoklas, T. E. WOLFF und R. S. TARR (*Z. Kr.* **25**, 281).
Kryptoperthit, N. V. USSING (*Z. Kr.* **26**, 104).
Mikroklinmikroperthit, N. V. USSING (*Z. Kr.* **26**, 104).
Albit, W. H. MELVILLE (*Z. Kr.* **24**, 622).
Albit, C. VIOLA (*Tsch.* **15**, 135).
Albit, M. BAUER (*N. J.* [1896] **1**, 18).
Albit, S. GLINKA (*Z. Kr.* **26**, 509).
Albit, E. WEINSCHENK (*Z. Kr.* **26**, 337).

Oligoklas, J. FOMME (*Z. Kr.* **25**, 616).
Oligoklas, W. F. HILLEBRAND (*Z. Kr.* **25**, 284).
Anorthit, MELVILLE, EAKINS und SCHNEIDER (*Z. Kr.* **25**, 184).
Natrolith, E. ZSCHAU (*Z. Kr.* **25**, 618).
Natrolith, W. H. MELVILLE (*Z. Kr.* **24**, 622).
Skolezit, MELVILLE, EAKINS und SCHNEIDER (*Z. Kr.* **25**, 184).
Analcim, E. ZSCHAU (*Z. Kr.* **25**, 618).
Analcim, $H_4Na_2Al_2Si_4O_{14}$, LEPIERRE (*Bull. Soc. Chim.* [3] **15**, 561).
Laumontit, $(Ca, K_2)O.Al_2O_3.4SiO_2.4H_2O$, P. ZJEMJATSCHENSKY (*Z. Kr.* **25**, 574).
Laumontit, E. ZSCHAU (*Z. Kr.* **25**, 618).
Apophyllit, G. HALLBERG (*Z. Kr.* **25**, 424).
Apophyllit, G. NORDENSKJÖLD (*Z. Kr.* **26**, 92).
Heulandit, EAKINS und STOKES (*Z. Kr.* **25**, 624).
Heulandit, J. FOMME (*Z. Kr.* **24**, 616).
Beaumontit, H. SANTESSON (*Z. Kr.* **25**, 426).
Desmin, $Ca(K, Na)_2O.Al_2O_3.6SiO_2.6H_2O$, P. ZJEMJATSCHENSKY (*Z. Kr.* **25**, 574).
Desmin, J. FOMME (*Z. Kr.* **25**, 616).
Chabasit, J. FOMME (*Z. Kr.* **25**, 616).
Inesit, $(Mn, Ca)H_2SiO_4$ (*N. J.* [1896] **1**, 20).
Biotit (Lepidomelan), HYDA (*Z. Kr.* **25**, 287).
Biotit (Lepidomelan), G. C. HOFFMANN (*Z. Kr.* **25**, 278).
Biotit (Lepidomelan), J. FOMME (*Z. Kr.* **25**, 616).
Sericit, G. C. HOFFMANN (*Z. Kr.* **25**, 278).
Lithionglimmer, F. W. CLARKE (*Z. Kr.* **25**, 282).
Cookeit, G. C. HOFFMANN (*Z. Kr.* **25**, 278).
Damourit, G. C. HOFFMANN (*Z. Kr.* **25**, 278).
Margarit, G. H. F. ULRICH (*Z. Kr.* **25**, 298).
Friedelit, G. FLINK (*N. J.* [1895] **2**, 242).
Chloritoid, W. H. HOBBS (*Sill.* [3] **50**, 121).
Klinochlor, $H_{18}Mg_{10}Al_4Si_5O_{36}$, G. C. HOFFMANN (*Z. Kr.* **25**, 278).
Ottrelith, MELVILLE, EAKINS und SCHNEIDER (*Z. Kr.* **25**, 184).
Talk, G. C. HOFFMANN (*Z. Kr.* **25**, 278).
Glaukonit, F. P. DUNNINGTON (*Z. Kr.* **23**, 504).
Glaukonit, P. ZJEMJATSCHENSKY (*Z. Kr.* **26**, 516).
Pimelith, $(Mg, Ni, H_2)SiO_3$, E. GOLDSMITH (*Z. Kr.* **25**, 281).
Pinguit, $2Fe_2O_3.6SiO_2.3H_2O + 8$ Krystallw., F. KATZER (*Tsch.* **14**, 483).
Guarinit, $2(K, Na)_2O.8CaO.5(Al, Fe, Ce)_2O_3.10SiO_2$, O. REBUFFAT (*N. J.* [1896] **1**, 28).
Garnieritähnliche Mineralien, H. v. FOULLON (*Z. Kr.* **24**, 643).
Titanit, R. SOLTMANN (*Z. Kr.* **25**, 617).
Katapleït, G. FLINK (*Z. Kr.* **23**, 344).
Neptunit, O. A. SJÖSTRÖM (*N. J.* [1895] **1**, 457).
Neptunit, $(Fe, Mn)TiO_3.(Na_2, K_2)Si_4O_9$, G. FLINK (*Z. Kr.* **23**, 344).
Petroleum, CHARLES F. MABERY (*Am. Ch.* **17**, 713.
Petroleum, CHARLES F. MABERY und ORTON C. DUNN (*Am. Chem. J.* **18**, 215).
Petroleum, C. ENGLER und L. JEZIORANSKI (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **28**, 2501).
Grahamit (Asphalt), E. J. DUMBLE (*Z. Kr.* **23**, 509).
Bergwachs, W. F. ALEXJEJEFF (Z. *Kr.* **24**, 504).

Angefügt ist eine Zusammenstellung der Untersuchungen über neu entdeckte Mineralien oder neu benannte Mineralvarietäten.

Neue Mineralien.

Josephinit, Fe_2Ni_5, W. H. MELVILLE (*Z. Kr.* 25, 283).

Willyamit, $CoS_2.NiS_2.CoSb.NiSb$, regulär, E. F. PITMAN (*Z. Kr.* 25, 291).

Willyamit, (Co, Ni)SbS, regulär, GEORGE SMITH (*N. J.* [1896] 1, 397).

Andorit, $3Sb_2S_3.2PbS.Ag_2S$, rhombisch, J. A. KRENNER (*Z. Kr.* 23, 497).

Rathit, $2PbS.(As, Sb)_2S_3 + 2PbS.(As, Sb)_2S_5$, rhombisch, H. BAUMHAUER (*Z. Kr.* 26, 593).

Pearceït (Arsenpolybasit), $As_2S_3.9(Ag, Cu)_2S$, rhombisch, S. L. PENFIELD (*Sill.* [4] 2, 17).

Cuprocassiterit, $4SnO_2.Cu_2Sn(OH)_2$(?), J. ULKE (*Z. Kr.* 23, 509).

Northupit, enthält CO_2, Cl, Na, Mg, regulär, WARREN M. FOOTE (*Sill.* [3] 50, 480).

Salvadorit, $FeCu_2(SO_4)_3.21H_2O$, monoklin, W. HERZ (*Z. Kr.* 26, 16).

Pyrrhoarsenit, $(Mn, Ca, Mg)_3As_2O_8$, L. J. IGELSTRÖM (*Z. Kr.* 23, 590).

Retzian, Mangankalkarseniat, rhombisch, H. J. SJÖGREN und R. MAUZELIUS (*Chem. Ztg.* 19, Rep. 315).

Rhodophosphit, $20[(Ca, Mn, Fe)O_3.P_2O_5] + 4Ca(Cl, F)_2 + CaSO_4$, L. J. IGELSTRÖM (*Z. Kr.* 25, 434).

Tetragophosphit, $(Fe, Mn, Mg, Ca)_3P_2O_8 + (Al_2O_3)_3.P_2O_5 + 3H_2O$, L. J. IGELSTRÖM (*Z. Kr.* 25, 434).

Wardit, $2Al_2O_3.P_2O_5.4H_2O$, J. DAVISON (*Sill.* [4] 2, 154).

Magnetostibian, $(MnO.FeO)_{50}Sb_2O_5 + (Fe_2O_3)_4Sb_2O_5$? regulär, L. J. IGELSTRÖM (*Z. Kr.* 23, 212).

Protectit (Humitviaretät), monoklin, H. SJÖGREN (*Z. Kr.* 26, 103).

Urbanit (Augitvarietät), $2(Ca, Mn, Mg, Na_2)O.Fe_2O_3.5SiO_2$, H. SJÖGREN (*Z. Kr.* 26, 99).

Xiphonit (Hornblendevarietät), G. PLATANIA (*Z. Kr.* 25, 417).

Asbeferrit (Hornblendevarietät), E. GOLDSMITH (*Z. Kr.* 25, 281).

Crossit (Natronhornblende) $Na_2Al_2Si_4O_{12}.2Na_2Fe_2Si_4O_{12}.9(Mg, Ca)SiO_3$, CH. PALACHE (*N. J.* [1895] 2, 438).

Lindesit, $3MnSiO_3(Al, Fe)_2SiO_5$, monoklin oder triklin, L. J. IGELSTRÖM (*Z. Kr.* 23, 590).

Lawsonit, $H_4CaAl_2Si_2O_{10}$, rhombisch, F. H. RANSOME und CH. PALACHE (*Z. Kr.* 25, 531).

Alexandrolit, $2[Al_2O_3.3SiO_2.2H_2O] + Cr_2O_3.3SiO_2.2H_2O$, S. M. LOSANITSCH (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 2631).

Avalit $9[Al_2O_3.3SiO_2.H_2O] + 3[Cr_2O_3.3SiO_2.H_2O] + MgO.2K_2O.3SiO_2.H_2O$, S. M. LOSANITSCH (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 2631).

Milosin, $5[Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O] + Cr_2O_3.2SiO_2.2H_2O$, S. M. LOSANITSCH (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 2631).

Höferit (Nontronitgruppe), $2Fe_2O_3.4SiO_2.7H_2O$, F. KATZER (*Tsch.* 14, 483).

Knopit, $CaTiO_3$, cerhaltig, regulär, stark doppelbrechend, P. J. HOLMQUIST (*N. J.* [1895] 2, 412).

Geikielith, $MgTiO_3$, A. DICK (*Z. Kr.* 25, 296).

Thaumasit $[(CaOH)CO_2][(CaOH)SO_3][CaOH]HSiO_4.13H_2O$, hexagonal, S. L. PENFIELD und J. H. PRATT (*Sill.* [4] 1, 229).

Elpidit, $6SiO_2.ZrO_2.(Fe, Ca, Na_2, K_2)O.3H_2O$, rhombisch, G. LINDSTRÖM (*N. J.* [1895] 1, 457).

Rumänit (Harz), C. J. ISTRATI, (*Bull. societ. di Sc. fiz. diu Bucuresci* 4, 59).

Strukturformeln. Die Analyse giebt im günstigsten Falle die empirische Formel des Minerals. Gerade für den Mineralogen, der neben der Zusammensetzung auch die Form seiner Untersuchungsobjekte zu beachten gewöhnt ist, ist es ein erstrebenswertes Ziel, neben der Art und relativen Zahl der Atome im Molekül einer Verbindung auch deren absolute Zahl und namentlich ihre Gruppierung kennen zu lernen. Die Strukturformeln der organischen Chemie, namentlich aber die räumlichen Formeln, erwecken den Wunsch gleiche räumliche Gebilde auch für die Konstitution der Mineralien konstruieren zu können und die Formen und Symmetrien dieser Gebilde in Beziehung zu bringen zu den Formen und Symmetrien der Krystalle. F. J. Wijk (*Zeitschr. Kryst.* **23**, 379) hat versucht für die Silikate eine krystallochemische Theorie aufzustellen, in der mit grofser Kühnheit Strukturformeln entworfen werden, die die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung, der Krystallform und den Zersetzungsprodukten zum Ausdruck bringen sollen. In ähnlicher Weise versucht H. Baumhauer (*Zeitschr. Kryst.* **24**, 555) eine Strukturformel für den Anatas aufzustellen, die die Abhängigkeit der Krystallstruktur von der Beschaffenheit der Molekel ausdrückt. Für den Gyps stellt A. L. Potilizin (*Pharm. Z. f. Russl.* **34**, 664) Formeln auf, nach denen das Krystallwasser chemisch gebunden ist. Die durch allmählichen Wasserverlust entstandenen Produkte erhalten gleichfalls besondere Formeln und ebenso das polymere, bei längerer Erhitzung entstandene wasserfreie Calciumsulfat, welches mit Wasser nicht mehr erhärtet.

Etwas gröfsere Bedeutung besitzen die Strukturformeln, welche als Ergebnis umfassender chemischer Untersuchungen für die verschiedenen Varietäten einer isomorphen Mineralgruppe oder für Mineralien komplizierter Zusammensetzung eine rationelle Auffassung darlegen sollen. Solche Formeln sind aufgestellt worden von R. Schneider (*Journ. prakt. Ch.* **52**, 555) für den Cuban, von S. L. Penfield und J. H. Pratt (*Sill.* [4] **1**, 229) für den Thaumasit, von M. Weibull (*Zeitschr. Kryst.* **25**, 1—32) für den Vesuvian und Granat, von P. Jannasch und F. Weingarten (*Diese Zeitschr.* **11**, 40) für den Vesuvian und Wiluit, von B. Weinschenk (*Zeitschr. Kryst.* **25**, 365) für die Mineralien der Granatgruppe, von C. Lepierre (*Bull. soc. Chim. Par.* [3] **15**, 561) für den Analcim und von F. W. Clarke (*Zeitschr. Kryst.* **25**, 282) für die Lithionglimmer.

Den Zusammenhang zwischen Krystallform und chemischer Struktur bei Mineralien festzustellen, scheint so lange ein aussichtsloses Bemühen, als deren Konstitution unbekannt ist. Eher wäre es zu hoffen, dafs die Untersuchung der organischen Verbindungen, deren Struktur meist bekannt ist, auf den Zusammenhang zwischen dieser und der Krystallform einiges Licht werfen könnte. Von den Methoden, durch die der Organiker die Struktur seiner Verbindungen feststellt, stehen dem Anorganiker und namentlich dem Mineralogen nur wenige zu Gebote, da die Atomaggregate der anorganischen Chemie bei einem Angriff durch chemische Agentien zu leicht in die stabilsten einfachsten Verbindungen zerfallen, so dafs weder Gruppenreaktionen noch intermediäre Abbauprodukte leicht erhalten werden können.

Einen glücklichen Anfang zum Studium des Abbaus von Mineralien schienen Clarke und Schneider gemacht zu haben, die durch die Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf wasserhaltige Mineralien diejenigen Hydroxylgruppen, welche

an Metalle gebunden, also saurer Natur sind, durch Chlor ersetzen zu können glaubten, während die an Silicium gebundenen Hydroxylgruppen, die basischer Funktion sind, von Chlorwasserstoff nicht angegriffen werden. Eine Untersuchung von A. LINDNER (*Zeitschr. Kryst.* 25, 589) ergab, dafs vom Serpentin keine bestimmte Menge Chlor aufgenommen wird, und dafs sogar Serpentine der gleichen Textur sich gegen Chlorwasserstoffgas nicht gleichartig verhielten. Es ist also noch nicht möglich festzustellen, ob das in einem Mineral enthaltene Wasser mit Siliciumdioxyd eine Säure oder mit einem Metalloxyd eine Base bildet, ob die Verbindung also ein saures oder ein basisches Salz ist.

Hydrate. Von einem allmählichen Abbau kann bisher nur in Bezug auf das Krystallwasser gesprochen werden. Es ist bekannt, dafs für viele Hydrate die Dampfspannung bei konstanter Temperatur so lange unverändert bleibt, bis eine bestimmte Menge Wasser verdampft ist. Dann sinkt die Dampfspannung plötzlich auf einen niedrigeren Wert oder auf Null, je nachdem ein niedrigeres Hydrat oder das wasserfreie Salz zurückbleibt. Dafs sich die Hydrate so verhalten, wurde neuerdings von W. MÜLLER-ERZBACH (*Zeitschr. phys. Chem.* 17, 446 und 19, 134) bestätigt. Unter Anwendung einer neuen sehr genauen Methode liefs sich feststellen, dafs bei der allmählichen Entwässerung immer ganz bestimmte Hydrate zurückbleiben, die zu dem wasserfreien Salz und zu einander etwa in dem Verhältnis stehen, wie ein Metall und seine verschiedenen Oxydationsstufen zu einander. Es wurde die Existenz folgender Verbindungen ermittelt: $BaCl_2$, $BaCl_2 + H_2O$, $BaCl_2 + 2H_2O$; $CuSO_4$, $CuSO_4 + H_2O$, $CuSO + 3H_2O$, $CuSO_4 + 5H_2O$; $ZnSO_4$, $ZnSO_4 + H_2O$, $ZnSO_4 + 6H_2O$, $ZnSO_4 + 7H_2O$; Na_2HPO_4, $Na_2HPO_4 + 3H_2O$, $Na_2HPO_4 + 7H_2O$, $Na_2HPO_4 + 12H_2O$. Auch H. LESCOEUR (*Ann. chim. phys.* [7] 7, 416) fand Analoges für die Nitrate der Schwermetalle. Die meisten krystallisieren mit sechs Molekülen Wasser und verlieren genau drei Moleküle, ehe die Dissoziationsspannung sinkt. Ueber die Art der Bindung des Krystallwassers hat TH. SALZER (*Ber. deutsch. Chem. Ges.* 28, 2033 und *Zeitschr. phys. Chem.* 19, 440) bestimmte Anschauungen entwickelt. Er nimmt an, dafs in gewissen Fällen das Wasser gleichsam eine Brücke bilde, durch die Atome mit einander verkettet werden, die weit von einander entfernt sind. So ist in den Kalksalzen der zweibasischen organischen Säuren der Wassergehalt um so gröfser, je weiter die Karboxylgruppen von einander entfernt sind. Das die beiden Karboxylreste zusammenhaltende Calciumatom würde diesen Zusammenhalt nur unter Eintritt starker Spannung im Molekül bewirken können, wenn nicht zwischen das Calcium und die Karboxylgruppen Wassermoleküle treten würden. Dafs auch schon in den Lösungen mancher Hydrate das Wasser chemisch an das Salz gebunden sei, schliefst E. P. PERMAN (*Chem. News* 71, 256) daraus, dafs bei Glaubersalzlösungen, welche Ammoniak enthalten, das Ammoniak eine ebenso grofse Dampfspannung besitzt wie in reinen wässerigen Lösungen, bei denen das Verhältnis von Wasser zu Ammoniak dasselbe ist, wie in den Glaubersalzlösungen das des nicht an Natriumsulfat gebundenen Wassers zum Ammoniak.

Zersetzung, Pseudomorphosen, Umlagerung. Dem allmählichen Abbau der komplizierteren Moleküle ist in gewissem Sinne vergleichbar die künstlich bewirkte oder durch die natürlichen Agentien herbeigeführte Umlagerung von Mineralien in allotrope Modifikationen oder in andere Produkte. Allerdings ist zu berücksichtigen, dafs eine solche Umlagerung nicht notwendig

ein Zerfall ist, sondern auch unter Polymerisierung oder allgemein unter Bildung komplizierterer Moleküle vor sich gehen kann. G. SPEZIA (*Neues Jahrb.* [1895] **2**, 242) fand, dafs Apophyllit und Glas bei Erhitzung unter Druck gelöst nnd zersetzt werden und dafs hierbei die Temperatur einen stärkeren Einflufs ausübe als der Druck, wiewohl auch diesem ein Teil der Wirkung zuzuschreiben ist. H. BARVIŘ berichtet (*Neues Jahrb.* [1895] **2**, 5) über die Umwandlung von Granat in diopsidartigen Pyroxen, gemeine Hornblende und basischen Plagioklas. F. RINNE (*Neues Jahrb.* [1896] **1**, 139) erhielt durch längeres Kochen von Heulandit reines krystallisiertes Siliciumdioyd in einer bisher nicht bekannten Modifikation, welches Pseudomorphosen nach Heulandit bildet. Pseudomorphosen werden beschrieben durch W. M. FOOTE (*Sill.* [3] **50**, 99), von Calcit nach Leadhillit durch JEREMEJEFF (*Zeitschr. Kryst.* **24**, 501), von Realgar nach Arsenolith, von Brauneisen nach Markasit, von Vesuvian nach Epidot, von Klinochlor nach Epidot und von Magneteisen nach Perowskit, aufserdem (*Zeitschr. Kryst.* **26**, 333) von Tenorit und von Magnetkies nach Cuprit, von Kupferkies nach Kupferglanz, von Steinmark nach Malachit und von Malachit nach Cuprit. F. BECKE (*Kais. Ak. d. Wiss.*, *Wien* **1896**) stellte fest, dafs bei der Dynamometamorphose aus Plagioklas, und Orthoklas unter der Einwirkung von Wasser Albit, Muskowit, Zoisit und Quarz entstehen. Hierbei findet, wie sich aus dem Molekularvolumen der umgewandelten Verbindungen berechnen läfst, eine Kontraktion statt. Das war vorauszusehen, da nach einem allgemeinen Naturgesetz alle durch Druck bewirkten Umwandlungen von einer Volumverminderung begleitet sein müssen. — Ein der Entglasung entgegengesetzter Vorgang, der Übergang krystallisierter Stoffe in Gläser, wird von W. C. BRÖGGER (*Zeitschr. Kryst.* **25**, 427) am Orthit und ähnlichen Mineralien beschrieben.

Eine sehr grofse geologische Bedeutung besitzt die Umwandlung des kohlensauren Kalks in Dolomit. Infolge der Lebensprozesse von Meerestieren wird kohlensaurer Kalk am Meeresboden abgelagert oder zum Aufbau von Korallenriffen verwendet. Eine Abscheidung von Magnesiumkarbonat durch tierische Thätigkeit findet, wenn überhaupt, nur in äufserst beschränktem Mafse statt. Trotzdem finden wir, dafs mächtige Schichtenkomplexe von zweifellos sedimentärem respektive organischem Ursprung aus Dolomit bestehen. Das Auftreten von Dolomit mufs auf eine Umwandlung von ursprünglich abgelagertem Calciumkarbonat zurückgeführt werden. Eine solche Umwandlung erschien um so unerklärlicher, als Lösungen von Magnesiumsalzen sich mit Kalkspath keineswegs unter Bildung von kohlensaurem Magnesiumkarbonat und löslichen Kalksalzen umsetzen. Bei gewöhnlicher Temperatur reagiert umgekehrt das Magnesiumkarbonat mit löslichen Kalksalzen unter Ausscheidung von Calciumkarbonat. C. KLEMENT (*Tscherm. Mitt.* [2] **14**, 526) ging davon aus, dafs massige Dolomite meist in Form von Korallenriffen namentlich von Atollen auftreten und dafs das von den Korallen abgeschiedene Calciumkarbonat nicht Kalkspat, sondern Aragonit ist. Nun wird Aragonit, wie die Versuche des Verf. ergaben, von konzentrierten Lösungen von Magnesiumsulfat, namentlich bei Gegenwart von Kochsalz, bei Temperaturen über 60° angegriffen. Es entstehen Gemische oder Verbindungen von Calcium- mit Magnesiumkarbonat, die bis 41.5 % von dem letzteren enthalten. Chlormagnesium greift den Aragonit weit weniger an. Korallen verhalten sich ebenso wie Aragonit. Kalkspath

wird in geringem Maſse, aber weit weniger als Aragonit umgewandelt. Der Verf. hält es für möglich, daſs innerhalb der ringförmigen Atolle das abgeschlossene Seewasser so weit konzentriert und durch die Sonnenstrahlen erhitzt wird, daſs der durch organische Thätigkeit erzeugte Aragonit zunächst in ein Gemenge beider Karbonate und darauf in ihre Verbindung, den Dolomit, umgewandelt wird. Es ist hierbei zu berücksichtigen, daſs die Bildung von Korallenriffen nur in den Tropen erfolgt. Daſs Magnesiumsulfat die Umsetzung mehr befördert als Chlormagnesium, findet seine einfache Deutung darin, daſs bei Gegenwart von Magnesiumsulfat das eine Produkt der Umwandlung, das Calciumsulfat, sich gröſsten Teils ausscheidet, während, wenn Chlormagnesium einwirkt, das entstandene Chlorcalcium den Prozeſs schnell durch die umgekehrte Reaktion der Rückbildung von Calciumkarbonat begrenzen würde:

$$CaCO_3 + MgCl_2 \rightleftarrows CaCl_2 + MgCO_3.$$

Die häufige Begleitung des Dolomits vom Gyps findet durch die Versuche des Verf. eine ungezwungene Deutung.

Dimorphie. Daſs Aragonit sich mit Magnesiumsalzen leichter umsetzt als Kalkspat, wird verständlich, wenn man sich erinnert, daſs Aragonit einen gröſseren Inhalt an Energie besitzt als Kalkspat. Die Verschiedenheit im Energieinhalt polymorpher Modifikationen einer Substanz ergiebt sich auch aus Beobachtungen von William Jackson Pope (*Chem. News* **74**, 95). Berthelot hatte gefunden, daſs Chloralhydrat unmittelbar nach dem Erstarren aus dem Schmelzfluſs eine höhere Verbrennungswärme besitze als nach längerer Aufbewahrung der festen Substanz, und gleiches beobachtete Bruner bei dem Bromalhydrat. Pope fand, daſs beide Substanzen ursprünglich in einaxigen Krystallen erstarren, die sich nur allmählich in monokline Tafeln verwandeln; die Umwandlung ist erst nach 6—8 Tagen vollendet und sie erfolgt wie die meisten spontan verlaufenden Prozesse unter Wärmeentwickelung. Der gröſsere Energieinhalt der einaxigen Krystalle bedingt deren gröſsere Verbrennungswärme. Nach Beobachtungen von H. T. Barendrecht (*Zeitschr. phys. Chem.* **20**, 234; *Diese Zeitschr.* **11**, 454) soll auch Eis dimorph sein. Wenigstens erhielt der Verf. bei der starken Abkühlung von 50—75 %igem Alkohol neben den gewöhnlichen hexagonalen Eiskrystallen groſse reguläre Würfel, die zwar nicht von der zähflüssigen Mutterlauge isoliert werden konnten, aber wohl aus reinem Wasser bestanden, da sie in gleicher Form beim Abkühlen sehr konzentrierter Lösungen von Propylalkohol, Isopropylalkohol, Allylalkohol und namentlich von Aldehyd in Wasser entstanden. Daſs unter den Mineralien Zoisit und Epidot im Verhältnis der Dimorphie stehen, wurde von E. Weinschenk (*Zeitschr. Kryst.* **26**, 156) bestätigt. L. Brugnatelli und C. Montemartini (*Zeitschr. Kryst.* **26**, 198) fanden, daſs Kaliumfluoborat, KBF_4, auſser in regulären auch in rhombischen Krystallen erhalten werden kann. Nach J. W. Retgers (*Zeitschr. Kryst.* **23**, 266) giebt auch das reinste Natriumchlorat beim Eindampfen oft doppeltbrechende Krystalle, die aber sehr schnell in die stabilen regulären Krystalle übergehen. Im Verhältnis der Isodimorphie stehen nach Hermann Traube (*Zeitschr. Kryst.* **23**, 131) Strontiumnitrat und Strontiumchlorat. Die Mischkrystalle mit überwiegendem Nitratgehalt sind regulär, die mit überwiegendem Chloratgehalt sind rhombisch-hemimorph.

Eine Untersuchung über die Form und Zusammensetzung der stabilen Glieder von isodimorphen Mischungsreihen rührt von W. Stortenbeker

Zeitschr. phys. Chem. 17, 643) her. Zinksulfat und Magnesiumsulfat bilden Hydrate mit 7 und mit 6 Mol. Wasser. Stabil sind nur die ersteren und auch von den Mischkrystallen beider Salze sind nur die Heptahydrate stabil. Ferrosulfat und Kupfersulfat bilden isomorphe Hydrate mit 7 und solche mit 5 Mol. Wasser. Hier sind aber vom Ferrosulfat die Heptahydrate, vom Kupfersulfat die Pentahydrate stabil, so daſs die Mischungsreihe unstetig ist, indem eisenreiche Krystalle mit 7 Mol. Wasser neben kupferreichen mit 5 Mol. Wasser auftreten. Die Mischbarkeit ist aber nur scheinbar unvollkommen. Verfolgt man auch die labilen isomorphen Mischungen, so erkennt man eine vollständige Mischbarkeit der beiden Sulfate, sowohl in den Pentahydraten wie in den Heptahydraten. Aus Kupfersulfat und Mangansulfat erhält man stabile isomorphe Mischungen mit 7 Mol. Wasser, wiewohl die reinen Salze mit 5 Mol. Wasser stabile Krystalle bilden, die nicht in allen Verhältnissen mischbar sind. Es mag hier darauf hingewiesen werden, daſs ähnliche Verhältnisse wahrscheinlich bei dem Diskrasit obwalten. Während Silber regulär, Antimon rhomboëdrisch krystallisirt, treten Mischungen beider Metalle im Diskrasit in rhombischen Formen auf.

Zusammensetzung und Eigenschaften. Durch die Erscheinungen der Polymorphie wird die Erkennung des gesetzmäſsigen Zusammenhangs zwischen den Eigenschaften einer Substanz und ihrer Zusammensetzung oft erschwert. G. Linck (*Zeitschr. Kryst.* 26, 280) glaubt auch hier Beziehungen entdeckt zu haben. Berechnet man aus den geometrischen Axen eines Krystalles das Volumen des daraus gebildeten Rotationsellipsoids, so stehen die so erhaltenen Krystallvolume bei polymorphen Modifikationen einer Substanz zu einander in umgekehrtem Verhältnis wie die Dichten. Nur müsse man die Krystallvolume mit gewissen einfachen Zahlen multiplizieren). Nimmt man z. B. das Krystallvolumen des Diamant dreimal so groſs an, als dem Axenverhältnis 1:1:1 entspricht, so steht diese Zahl zum Krystallvolumen des Graphits im umgekehrten Verhältnis der Dichten. Für Markasit und Pyrit ist der Faktor $^1/_2$, für Senarmontit und Antimonblüthe $^1/_{10}$, für Tridymit und Quarz 2, für Anatas, Brookit und Rutil 1, für Kalkspath und Aragonit $^7/_4$, für Cyanit, Andalusit und Sillimanit 1. Um diese einfachen Faktoren zu erhalten, muſsten aber vielfach die üblichen Axenverhältnisse abgeändert werden.

Derselbe Verfasser versucht (*Zeitschr. phys. Chem.* 19, 193) die Erscheinungen der Isomorphie in einen näheren Zusammenhang zum periodischen System zu bringen. Er nimmt an, daſs nur solche Elemente und deren Verbindungen, die zu derselben Reihe des periodischen Systems gehören, in isomorphen Krystallen eine regelmäſsige Änderung aller Eigenschaften mit dem Molekulargewicht zeigen. Die Eigenschaft gewisser Verbindungsreihen, diesen Zusammenhang aufzuweisen, bezeichnet Linck als Eutropie. Cerussit ist zwar mit Aragonit, Strontianit und Witherit isomorph, gehört aber nicht in die eutropische Reihe dieser drei Mineralien, sowohl nach der Stellung des Bleis im periodischen System, als nach den Eigenschaften des Cerussits. W. Ortloff (*Zeitschr. phys. Chem.* 19, 201) hat auf Veranlassung von Linck die Eigenschaften der Glieder einiger eutropischer Reihen verglichen. Er glaubt dabei, eine Bestätigung von Linck's Annahme gefunden zu haben und führt die sehr zahlreichen Abweichungen von dessen Regel auf Beobachtungsfehler und dergleichen zurück. Linck (*Zeitschr. Kryst.* 26, 280) hält in einer späteren Arbeit die Gesetze der Eu-

tropie noch immer für „absolute Thatsachen“. Er glaubt, dafs in eutropischen Reihen die wie oben definierten Krystallvolume im umgekehrten Verhältnis der Dichten stehen müssen. Da das niemals der Fall ist, multipliziert LINCK die berechneten Krystallvolume mit solchen Zahlen, dafs sich eine Bestätigung seiner Annahme ergeben mufs. Da die hierfür benutzten Faktoren keineswegs einfache Zahlen sind, so kann eine solche Übereinstimmung nicht Wunder nehmen. Interressant ist es, dafs bei dieser Untersuchung von den für die eutropischen Reihen angeblich gefundenen Gesetzmäfsigkeiten kaum irgend etwas übrig bleibt. In der Reihe des Aragonits und des Schwerspats verhalten sich in Bezug auf Krystallvolumen die isomorphen Substanzen wie die eutropischen. Cerussit und Anglesit passen weit besser in die Reihen als z. B. Anhydrit in die Schwerspatreihe oder Auripigment in die Antimonglanzreihe.

Von gröfserer Bedeutung sind die Beobachtungen, die A. E. TUTTON (*Chem. News* **73**, 194 und 195) über das Volumen und die optischen Eigenschaften der monoklinen Doppelsulfate $R_2M(SO_4)_2.6H_2O$ angestellt hat. Für R treten Kalium, Rubidium und Cäsium ein und namentlich deren Einflufs auf die Eigenschaften wurde ermittelt. Es wurden insbesondere der Einflufs des Ersatzes von Kalium durch Rubidium und von Rubidium durch Cäsium auf folgende Eigenschaften untersucht: Dichte, Molekularvolumen, Verlängerung der einzelnen Axen, Winkel der optischen Axen, Brechungsindices, Lichtgeschwindigkeit nach den drei Elastizitätsaxen, Doppelbrechung, spezifische Refraktion und Molekularrefraktion, Einflufs der Temperatur auf den Winkel der optischen Axen. In allen Fällen nimmt die Rubidiumverbindung eine Mittelstellung zwischen der Kaliumverbindung und der Cäsiumverbindung ein, liegt aber ersterer näher als letzterer. Die Vertauschung der zweiwertigen Metalle ist von weit geringerem Einfluls als die der Alkalimetalle. Auch die einfachen Alkalisulfate wurden zum Vergleich herangezogen. Der Verf. nimmt an, dafs die Doppelsalze und Hydrate sich erst beim Krystallisationsprozefs aus den Komponenten bilden.

In welcher Weise in den Mischkrystallen die Eigenschaften vom Mischungsverhältnifs abhängig sind, untersuchten S. L. PENFIELD und J. H. PRATT (*Sill.* [3] **50**, 387 und *Zeitschr. Kryst.* **26**, 13) am Lithiophilit und Triphylin, in welchen sich Mangan und Eisen vertreten. C. THADDÉEFF (*Zeitschr. Kryst.* **26**, 28) zeigte an den isomorphen Mischungen der Olivingruppe, dafs ihre Dichte sich aus der Zusammensetzung und den Dichten der Komponenten nach der Mischungsregel berechnen läfst. Ein ausgezeichnetes Beispiel der regelmäfsigen Änderung aller Eigenschaften mit der Zusammensetzung der Mischkrystalle, bieten bekanntlich nach TSCHERMAK die triklinen Feldspate. Neuerdings erhebt sich aber von einzelnen Seiten Einspruch gegen die Auffassung der Plagioklase als isomorpher Mischungen. FR. WALLERANT (*Compt. rend.* **121**, 740 und **122**, 751) begründet diesen Einspruch auf optische Untersuchungen namentlich darauf, dafs die Winkel der optischen Axen von den nach der Mischungsregel berechneten Werten abweichen. FOUQUÉ (*Bull. Soc. Franc. Min.* **17**, No. 7 u. 8) hebt hervor, dafs die Mischungsreihe Diskontinuitäten aufweise, die durch die Existenz von Molekularverbindungen zwischen Albit und Anorthit zu deuten seien, die zu einander nicht im Verhältnisse der Isomorphie, sondern der Morphotropie stehen. Demgegenüber erinnert BECKE (*N. Jahrb.* [1896] **1**, 36) daran, dafs diese scheinbaren Diskontinuitäten bei genauerer Untersuchung immer mehr verschwinden.

Die Auffassung der Plagioklase als isomorphe Mischungen begegnet wohl hauptsächlich deshalb Widerspruch, weil hier die Analogie in der Formel der Endglieder $AlNaSi_3O_8$ und $Al_2CaSi_2O_8$ vollständig zu fehlen scheint. Aber auch bei künstlich herstellbaren isomorphen Mischungen ist die erwartete Analogie in der Formel oft nur eine mehr äufserliche durch den Verbindungstypus und nicht durch die Analogie der Elemente bewirkte. Das gilt z. B. für die Vanadinalaune $NH_4V(SO_4)_2.12H_2O$, $RbV(SO_4)_2.12H_2O$ und $CsV(SO_4)_2.12H_2O$, welche nach A. Piccini (*L'Orosi* 18, 253) regulär sind, während doch Vanadium, abgesehen von seiner Fähigkeit ein Sesquioxyd zu bilden, mit Aluminium, Eisen und Chrom keinerlei Analogie zeigt. Ebenso wird man auch Stickstoff nicht für ein dem Chlor oder Brom analoges Element ansehen; trotzdem sind nach Hermann Traube (*Zeitschr. Kryst.* **23**, 131) die Nitrate des Bariums und Strontiums den Chloraten und Bromaten isomorph resp. isodimorph. Andererseits zeigen Elemente, bei denen man nach ihrer Stellung im periodischen System die Fähigkeit erwarten sollte, isomorphe Verbindungen zu bilden, diese Fähigkeit keineswegs. So hat J. W. Retgers (*Zeitschr. phys. Chem.* **20**, 482) gezeigt, dafs die Berylliumsalze den analogen Salzen der übrigen Metalle der Zinkgruppe nicht isomorph sind. Nach R. Krickmeyer (*Zeitschr. phys. Chem.* **21**, 53) sind Natrium und Kalium auch in den Alaunen nicht isomorph. Auch mit Lithiumsalzen bilden Natriumsalze keine isomorphen Mischungen.

Anomale Mischungen. In seiner letzten Arbeit weist J. W. Retgers (*Zeitschr. phys. Chem.* **20**, 482) auf die Beobachtungen von Hermann Traube (*N. Jahrb.* **10** [Beilageband], 470) über die anomalen Mischungen hin, welche Zinndioxyd und Titandioxyd mit Eisenoxyd, Chromoxyd und Manganoxyd sowohl in natürlichen als in künstlichen Krystallen bilden. Hier zeigen die mischbaren Substanzen weder eine Zusammengehörigkeit der Elemente, aus denen sie bestehen, noch eine auch nur entfernte Analogie in der Formel. Eine Mischbarkeit bei vollkommenem Mangel an chemischer Analogie tritt auch bei den diluten Färbungen hervor, die viele Mineralien durch Substanzen erleiden, welche ihnen keineswegs isomorph sind, die aber mit der eigentlichen Krystallsubstanz innig und in gesetzmäfsiger Weise gemischt sind. Solche dilute Färbungen rühren nach E. Weinschenk (*Diese Zeitschr.* **12**, 375), entgegen der üblichen Annahme, meist nicht von organischen, sondern von anorganischen Beimengungen her. Wesentlich beteiligt sind an der diluten Färbung die Oxyde von Titan, Zirkon, Zinn, der Cermetalle und vielleicht des Vanadins. Einen wesentlichen Unterschied zwischen den isomorphen Mischungen und den anomalen Beimengungen, die die Sanduhrstruktur der Krystalle herbeiführen, erblickt A. Pelikan (*Tscherm. Mit.* **16**, 1) darin, dafs isomorphe Substanzen sich mit einander mischen oder in Schichtkrystallen einander überwachsen können, ohne dafs sich eine Auswahl der Flächen in Bezug auf die anzulagernde Substanz erkennen läfst, während die nicht isomorphen Beimengungen, die von der Krystallsubstanz total verschieden sind, sich vorzugsweise auf bestimmten Flächen ablagern. Den anomalen Mischungen sind wohl auch die sogenannten „festen Lösungen" derjenigen Stoffe zuzuzählen, die beim Erstarren eines Lösungsmittels sich mit demselben aus der Lösung ausscheiden, ohne mit ihm isomorph zu sein. Hier scheinen indessen nach den Untersuchungen von Ciamician und Garelli (*Zeitschr. phys. Chem.* **18**, 151 und Garelli, *Atti. R. Acc.*

de Lincei [5] 4, II, 294) gewisse Beziehungen zwischen der Konstitution des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes zu bestehen.

Die Molekulargröfse krystallisierter Stoffe. Die Eigenschaft zweier Stoffe, krystallisierte homogene Mischungen zu bilden, ist demnach keineswegs immer an die chemische Analogie geknüpft, und der Zusammenhang zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung ist auch bei den isomorphen Mischungen nicht immer so einfach, als es nach den typischen Fällen zu sein scheint. Jedenfalls bleibt das Studium der isomorphen Mischungen für die chemische Krystallographie von gröfster Bedeutung. Das ergiebt sich auch daraus, dafs nach den Darlegungen von VAN'T HOFF und NERNST aus Untersuchungen der Löslichkeit isomorpher Mischungen ein Aufschlufs über die Molekulargröfse der festen Stoffe gewonnen werden kann. F. W. KÜSTER (*Zeitschr. physik. Chem.* 17, 357) leitet aus solchen Löslichkeitsbestimmungen die Folgerung ab, dafs Naphtalin und β-Naphtol im festen Zustande aus Doppelmolekülen bestehen, ihre Mischungen aus Mischmolekülen $C_{10}H_8O.C_{10}H_8$. A. FOCK (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 2734) findet auf Grund der Beobachtungen von W. MUTHMANN und O. KUNTZE (*Zeitschr. Kryst.* 23, 368), dafs das Monokaliumphosphat und das Monokaliumarseniat im festen Zustande einfache Molekulargröfse besitzen, während Kaliumpermanganat und Kaliumperchlorat im festen Zustande Doppelmoleküle bilden. Da bei den erstgenannten Salzen das Krystallmolekül mit dem einfachen chemischen Molekül identisch ist, letzteres aber zweifellos eine andere Symmetrie besitzt als die Krystalle, so folgert FOCK (*Zeitschr. Kryst.* 25, 565), dafs die SOHNCKE'sche Theorie der Krystallstruktur, bei welcher die Krystallmoleküle eine andere Symmetrie besitzen können als der Krystall, der Theorie von BRAVAIS vorzuziehen sei. Der Referent bezweifelt, dafs aus den bisher vorliegenden Löslichkeitsbestimmungen schon irgend ein Schlufs auf die Molekulargröfse der untersuchten Stoffe gezogen werden darf.

Krystallisationserscheinungen. Dafs beim Krystallisieren chemische Prozesse erfolgen, hatte H. ROSE daraus geschlossen, dafs, wenn aus einer Lösung des glasigen Arsentrioxyds sich reguläre Krystalle bilden, eine Lichterscheinung auftritt. ERNST BANDROWSKI (*Zeitschr. physik. Chem.* 17, 234) aber fand, dafs bei der Krystallisation einer Lösung von Arsentrioxyd in sechs Molekülen Salzsäure immer ein starkes Licht auftritt, gleichviel, ob man zur Herstellung der Lösung amorphes oder krystallisiertes Arsentrioxyd benützt hatte. Auch das Doppelsalz $2K_2SO_4.Na_2SO_4$ krystallisiert unter Aufleuchten. Eine andere Lichterscheinung (Triboluminescenz) tritt nach WILLIAM J. POPE (*Journ. Chem. Soc.* 67, 985) auf, wenn man Krystalle von reinem Saccharin zerbricht. Bei der Bildung der Krystalle zeigt sich kein Licht.

J. W. RETGERS (*N. Jahrb.* [1895] 2, 167) glaubte jeder Substanz eine gewisse maximale Dimension zuschreiben zu müssen, über welche hinaus die Krystalle auch unter den günstigsten Bedingungen nicht wachsen. Dieser Ansicht ist von L. WULFF (*N. Jahrb.* [1896] 2, 123) widersprochen worden. — Der Habitus der Krystalle ist sehr wesentlich von der Zusammensetzung der Lösung abhängig, aus der sie sich abscheiden. Dilut färbende Substanzen modifizieren nach H. VATER (*Zeitschr. Kryst.* 24, 366 und 378) zwar nicht die Krystallform, bewirken aber beim Kalkspat eine garbenähnliche Zerfaserung der Krystalle. Auf die Krystallform des Chlornatriums übt bekanntlich Harnstoff einen Einflufs.

P. P. ORLOW (*Zeitschr. Kryst.* **24**, 515) zeigte, dafs auch Ätznatron, Eisenchlorid und andere Chloride, Natriumphosphat, Thiophosphat und Karbonat und andere Lösungsgenossen bewirken, dafs an Stelle oder neben den Würfeln Oktaëder oder andere Formen des regulären Systems auftreten. Für die Erklärung dieser Erscheinungen sind Versuche von ST. BERENT (*Zeitschr. Kryst.* **26**, 529) von Wichtigkeit. Er fand, dafs die Krystallform abhängig ist von dem Randwinkel, den die Mutterlauge auf den Krystallflächen bildet. Der Randwinkel einer gesättigten reinen Kochsalzlösung ist auf der Würfelfläche beim Steinsalz kleiner als auf der Oktaëderfläche. Dagegen bildet eine Harnstoff enthaltende Kochsalzlösung auf der Oktaëderfläche einen kleineren Randwinkel, als auf der Würfelfläche. Es tritt bei einem Krystall diejenige Fläche am häufigsten auf, deren Adhäsionskonstante gegen die Mutterlauge den gröfsten Wert besitzt. A. S. EAKLE (*Zeitschr. Kryst.* **26**, 558) fand, dafs Gegenwart von Natriumnitrat in einer Lösung von Natriumperjodat nicht nur den Habitus des letzteren Salzes, sondern auch den Sinn seines Drehungsvermögens beeinflufst. Während sich aus der Lösung des reinen Salzes etwa gleich viel rechts- und linksdrehende Krystalle ausscheiden, bewirkt Gegenwart von Natriumnitrat in der Lösung, ohne sich den Krystallen beizumischen, dafs die linksdrehenden Krystalle die rechtsdrehenden an Zahl überwiegen und zwar um so mehr, je mehr Natriumnitrat in der Lösung vorhanden ist.

Mineralsynthese. Die Aufschlüsse, welche wir durch die Theorie von VAN'T HOFF über die bei der Auflösung stattfindenden Vorgänge erhalten, läfst hoffen, dafs auch die Vorgänge, die bei der Ausscheidung aus Lösungen durch den Krystallisationsprozefs erfolgen, einst eine richtige Deutung erfahren werden. Für die Erkenntnis der Konstitution der Mineralien wird es dann in erster Linie nötig sein, die Bedingungen kennen zu lernen, unter welchen sich die Mineralien bilden können und unter welchen sie sich thatsächlich in der Natur gebildet haben. Kenntnis hiervon erhalten wir am besten durch die Mineralsynthese, über welche zahlreiche Arbeiten vorliegen. MOISSAN (*Compt. rend.* **123**, 206) beschreibt die künstliche Darstellung des Diamanten durch Eintropfen kohlenstoffreichen Eisens in Quecksilber. Es wurden gute, zum Teil durchsichtige Krystalle erhalten. ROSSEL (*Compt. rend.* **123**, 113) fand in gewissen bei sehr hoher Temperatur dargestellten, sehr harten Stahlsorten kleine Diamanten bis zu 0.5 mm Durchmesser, die zum Teil gut krystallisiert waren. Künstlicher Magnetkies in kleinen hexagonalen Tafeln hatte sich nach BUCCA (*Zeitschr. Kryst.* **25**, 398) in dem aus Schwefel, Eisenfeilspänen und Salmiak bestehenden Kitt gebildet, mit dem die Retorten einer Schwefelraffinerie verkittet waren. Die Formel ist $Fe_4S_5 = FeS + Fe_3S_4$. Eine gröfsere Anzahl von Metallsulfiden, Seleniden und ähnlichen Mineralien ist von FRIEDRICH RÖSSLER (*Diese Zeitschr.* **9**, 31) dargestellt worden. SPRING (*Zeitschr. phys. Chem.* **18**, 553) fand, dass viele Metallsulfide sich aus Schwefel und Metallen bilden, wenn dieselben im festen Zustande miteinander vermischt und ohne äufseren Druck bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur aufbewahrt werden. Namentlich leicht krystallisieren Schwefelsilber, Schwefelantimon und Schwefelwismut. Letzteres war nach elfjähriger Aufbewahrung bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch geworden. Bei 265° erfolgte die Krystallisation weit schneller. Krystallisiertes Siliciumdioxyd, welches weder mit Quarz noch mit Tridymit oder Christobalit identisch ist, erhielt F. RINNE (*N. Jahrb.* [1896] **1**, 139) durch Zersetzung von Heulandit.

Künstlichen Zinnstein fand A. Abzruni (*Zeitschr. Kryst.* 25, 467) in dem feuerfesten Material von Hochöfen. Rutil wurde von Hermann Traube (*N. Jahrb.* 10 [Beilageband], 470) dargestellt. Aus Alkalithonerdeschmelzen erhielt J. Morozewicz (*Zeitsch. Kryst.* 24, 281) Korund und zwar krystallisierte die über 30 % betragende Menge Thonerde in dieser Form aus. Enthielt die Schmelze Magnesia, so krystallisierte Spinell aus. Im Anschluss an diese Versuche hebt A. Lagorio (*Zeischr. Kryst.* 24, 285) hervor, dass viele für sich nicht schmelzbare Mineralien sich leicht in geeigneten geschmolzenen Silikaten lösen und aus diesen krystallisieren, ohne dafs Mineralisatoren nötig wären. H. Vater (*Zeitschr. Kryst.* 24, 378) stellt fest, dafs die von Gustav Rose für Aragonit angesehenen künstlichen Krystalle aus Aggregaten von Kalkspatkrystallen bestehen, welche infolge der Gegenwart bituminöser Substanzen eine garbenartige Zerfaserung erlitten haben. A. de Schulten (*Compt. rend.* 122 [I], 1427) erhielt durch Erhitzen von Natriumkarbonat mit Chlornatrium, Chlormagnesium und Wasser reguläre Krystalle der Formel $Na_2CO_3.MgCO_3.NaCl$, die vielleicht mit Northupit identisch sind. Ein Doppelkarbonat $Na_2CO_3.MgCO_3$ wurde in Rhomboëdern erhalten. Darapskit wurde in monoklinen Krystallen dargestellt. Hydrargillit wurde durch Krystallisation von Thonerdehydrat aus heifser ammoniakalischer Lösung gewonnen. Künstlichen Malachit stellte derselbe Verfasser (*Compt. rend.* 122, 1352) durch Erhitzung einer kleinen Stelle eines Gefäfses dar, in welchem sich eine Lösung von Kupferkarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser befand. L. Michel (*Bull. soc. franç. miner.* 17, 612) stellte durch Zusammenschmelzen von Natriummolybdat, Natriumwolframat, Chlornatrium und Chlorcalcium grofse quadratische Krystalle von Powellit $Ca(Mo, W)O_4$ dar. Topaskrystalle erhielt A. Reich (*K. Ak. d. Wiss. Wien* 1896, 38) durch die Einwirkung von Fluorsilicium auf Gemische von Alkalisilikaten mit Thonerde. Als Hüttenprodukte erhielt Ph. Heberdey (*Zeitschr. Kryst.* 26, 19) Krystalle von Gehlenit und Wollastonit. A. Harpf (*Öst. Zeitschr. Berg-Hüttenwesen* 43) fand Fayalit in einer Martinschlacke. K. Schmutz (*N. Jahrb.* [1896] 1, 211) untersuchte den Einflufs gewisser Chloride und Fluoride, deren Gegenwart bei den natürlichen Prozessen wahrscheinlich ist, auf die Krystallisationen, die sich aus geschmolzenen Silikatgesteinen bilden. Es wurden hierbei zahlreiche Mineralien synthetisch dargestellt.

Clausthal, Bergakademie.

Bücherschau.

Handbuch der chemischen Technologie, von Dr. O. Dammer. II. und III. Band (Stuttgart 1895 bez. 1896, Ferd. Enke).

Von dem Dammer'schen Sammelwerk, dessen erster Band bereits in dieser Zeitschrift (**10**, 455) lobend erwähnt wurde, sind inzwischen zwei weitere Bände erschienen.

Band II behandelt die chemische Metallurgie und ist mit Ausnahme des Eisens, das von Direktor Th. Beckert-Duisburg behandelt wird, von Dr. Brand-Groſs-Lichterfelde verfaſst; in einer von dem letzteren verfaſsten Einleitung werden die hüttenmännischen Fachausdrücke und die allgemeinen Arbeitsmethoden besprochen.

Was die Besprechung der einzelnen Metalle anlangt, so beginnt dieselbe der allgemeinen Anlage des Dammer'schen Werkes entsprechend mit der Geschichte des betreffenden Metalls; daran schlieſst sich die Besprechung seiner Eigenschaften, seines Vorkommens und seiner analytischen Bestimmung. Der folgende Passus, welcher die Gewinnung der Metalle unter ausgedehnter Berücksichtigung der praktischen Verhältnisse wie der technischen Litteratur schildert, zeichnet sich dadurch aus, daſs der Chemismus dieser Prozesse eingehende Berücksichtigung gefunden hat.

Dementsprechend besteht die Schilderung der Metallgewinnung nicht aus einer bloſsen Aneinanderreihung der mechanischen Operationen, wie man es leider so oft in Hand- und Lehrbüchern der chemischen Technologie findet, und es werden die wissenschaftlichen Arbeiten, durch welche das Wesen der bei solchen Prozessen stattfindenden chemischen Vorgänge aufgeklärt wurde, in gebührender Weise besprochen. Die Anführung zahlreicher Analysen von End- und Zwischenprodukten, sowie eine eingehende Berücksichtigung der Statistik erhöhen den Wert des Buches.

Band III, von Dr. A. Bender geschrieben, behandelt die chemisehe Technologie der pflanzlichen und thierischen Rohstoffe. Da dieser Teil der chemischen Technologie für den Leserkreis dieser Zeitschrift ein geringeres Interesse hat, so will ich mich darauf beschränken hervorzuheben, daſs auch dieser Band die Vorzüge der beiden ersten für sich in Anspruch nehmen darf. *Fr. Heusler.*

Roscoe-Schorlemmers Lehrbuch der anorganischen Chemie von Sir HENRY E. ROSCOE und ALEXANDER CLASSEN, zweiter Band erste Abteilung (3. Auflage, Braunschweig 1896, FRIEDR. VIEWEG & SOHN).

Der zweite, die Metalle behandelnde Band des Roscoe-Schorlemmer'schen Lehrbuchs der anorganischen Chemie ist mir seit langen Jahren ein unentbehrliches Buch gewesen, weil es in einer mir aufserordentlich sympathischen Weise den theoretischen Teil dieses Gebiets mit einer kurzen, aber sehr guten Darlegung der technisch wichtigen Prozesse verbindet. Ich freue mich daher die dritte Auflage dieses Bandes hier besprechen zu können, von welcher die erste Abteilung, bearbeitet von E. ROSCOE und A. CLASSEN, vorliegt; dieselbe behandelt die allgemeinen Eigenschaften der Metalle, die Alkalimetalle, Ammoniumverbindungen, die Metalle der alkalischen Erden, die Gruppen des Magnesiums und Kupfers, und beginnt noch die Besprechung des Aluminiums.

Das Werk hat seinen früheren Charakter durchaus bewahrt. Es werden die einzelnen Stoffe unter Berücksichtigung ihrer Geschichte und unter Verweisung auf die wichtigsten Originalabhandlungen oder auf Spezialwerke besprochen. Dabei werden die technisch wichtigen Darstellungsmethoden eingehend berücksichtigt und die von der Technik benutzten Apparate durch Abbildungen illustriert, welche, ohne unnütze Details zu geben, infolge ihrer klaren und anschaulichen Ausführung als musterhaft bezeichnet werden müssen. Die auf die technische Gewinnung der Metalle bezüglichen Kapitel sind von DÜRRE bearbeitet und geben in knapper Form ein ausgezeichnetes Bild des augenblicklichen Standes der chemischen Metallurgie. Die Lektüre dieser Kapitel insbesondere mufs jedem Lehrer der Chemie empfohlen werden, der sich über dieses schwer übersehbare Gebiet eine korrekte Übersicht verschaffen will. Denn es ist gewifs mit Dank anzuerkennen, wenn man z. B. über die so vielseitigen Prozesse der Kupfergewinnung auf dem engen Raume eines Druckbogens in der Art unterrichtet wird, dafs doch nichts wesentliches unberührt bleibt.

Für den Studierenden der Chemie würde der Wert dieser Kapitel meines Erachtens nach gesteigert werden, wenn die Beschreibung der technischen Operationen häufiger als es geschehen ist durch die Erörterung der dabei verlaufenden chemischen Reaktionen unterbrochen würde. Denn nicht jeder Anfänger ist in der Lage, sich nach Kenntnis der Reihenfolge der Operationen den Zweck derselben vollkommen klar zu machen, und es kann nicht oft genug betont werden, dafs die Kenntnis der technischen Chemie für den Studenten nicht allein wegen ihrer praktischen Bedeutung wertvoll ist, sondern dafs vielmehr in erster Linie der gewaltige wissenschaftliche Inhalt dieser Disziplin in den Dienst der chemischen Pädagogik gestellt werden mufs, und das chemische Denken auch an den technischen Problemen geübt und geschärft werden soll.

Aber gerade weil das voliegende Werk in so glücklicher Vereinigung die Kenntnis der reinen und der technischen anorganischen Chemie vermittelt und somit den Horizont des Studenten, welcher in Anfängervorlesungen und im Laboratorium in den ersten Semestern sich vorwiegend mit der theoretischen und analytischen Chemie beschäftigt hat, erweitert, ist ihm eine recht ausgedehnte Verbreitung gerade unter den älteren Studierenden zu wünschen.

Fr. Heusler.

Anleitung zur mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen von H. Behrens, 2 Hefte. (Hamburg und Leipzig 1895 und 1896, Leopold Voss.)

Der um die Ausbildung der mikrochemischen Analyse hochverdiente Verf. hat sich in den letzten Jahren mit dem mikrochemischen Verhalten der organischen Verbindungen zu beschäftigen begonnen und beabsichtigt, da die Abfassung eines systematischen Werks unzweckmäſsig sein würde, seine Beobachtungen in zwanglos erscheinenden Heften zu veröffentlichen, welche einzeln käuflich sind. Heft 1 behandelt die Kohlenwasserstoffe, Phenole, Chinone, Ketone und Aldehyde; Heft 2 das wichtige Gebiet der Faserstoffe. Die auſserordentliche Eleganz und Präzision der vom Verf. ausgearbeiteten Untersuchungsmethoden, welche insbesondere das Verhalten der Faserstoffe im polarisierten Licht, sowie gegen Lösungs-, Quellungs- und Färbungsmittel berücksichtigen und durch eine Reihe von ausgezeichneten polychromen Tafeln illustriert sind, werden gerade diesem Heft zweifellos einen Platz in jedem chemischen Laboratorium sichern, in welchem Papier oder Textilfasern zu beurteilen sind. Aber über diesen Kreis hinaus können die in der Praxis stehenden Fachgenossen nicht genug auf die in methodischer Hinsicht so wertvollen Untersuchungen von Behrens hingewiesen werden, da jeder, der aus denselben die für seinen Wirkungskreis angemessenen Anregungen zu entnehmen weiſs, in dem Mikroskop ein bei sachgemäſser Benutzung wertvolles und noch viel zu wenig in chemischen Kreisen gewürdigtes Hilfsmittel kennen lernen wird. *Fr. Heusler.*

Über die Beschädigung der Vegetation durch Rauch (eine Beleuchtung der Borggreve'schen Theorien und Anschauungen über Rauchschäden), von Prof. Dr. von Schröder. (Freiberg i. S. 1895, Craz und Gerlach 60 Pfg.)

Der Verf. unterzieht in dem vorliegenden, in einer Versammlung des sächsischen Forstvereins gehaltenen Vortrag das Borgreve'sche Buch: „Waldschäden im oberschlesischen Industriebezirk nach ihrer Entstehung durch Hüttenrauch, Insektenfraſs etc.“ (Frankfurt a/M. 1895) einer scharfen Kritik. Seine Ausführungen sind für jeden Chemiker lesenswert, welcher in die Lage kommt, sich über die Wirkung von Hüttenrauch etc. gutachtlich äuſsern zu müssen. *Fr. Heusler.*

Précis de Stéréochimie, par A. Hantsch, Paris, Georges Carré.

Die vorliegende, von Guye und Gautier unter Berücksichtigung der inzwischen erschienenen neueren Arbeiten bewirkte Übersetzung der Stereochemie von Hantsch ist für die Leser dieser Zeitschrift deshalb von besonderem Interesse, weil A. Werner in einem Anhang einen kurzen Überblick über diejenigen anorganischen Verbindungen giebt, welche er, entsprechend seiner Theorie, stereochemisch isomer auffassen zu sollen glaubt. *Fr. Heusler.*

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von Prof. Dr. F. Ahrens. I. Band. Stuttgart 1896, F. Enke.

2. Heft: **Verdichtung der Metalldämpfe in Zinkhütten**, von Dr. Victor Steeger.

Der auf der Lazyhütte in Oberschlesien thätige Verf. giebt an der Hand praktischer Erfahrungen eine übersichtliche Darstellung der verschiedenen zur Kondensation des Zinkstaubs in den Zinkhütten angewandten Apparate; dabei werden auch neuere Retortenkonstruktionen, z. B. die aus Magnesiasteinen jetzt mit Erfolg hergestellten Retorten, besprochen und es werden vielfache Analysen von Erzen sowie von feuerfesten, für die Retorten benutzten Materialien mitgeteilt. Die durch zahlreiche Abbildungen illustrierte Darstellung ist insbesondere für denjenigen lehrreich, welcher die oberschlesische Zinkhüttenindustrie nicht aus eigener Anschauung kennt.

3. Heft: **Argon und Helium**, von Dr. Martin Mugdan.

Eine ausführliche Besprechung der bisher über diese Elemente veröffentlichten Arbeiten.

6. Heft: **Die Einführung einheitlicher Analysenmethoden**, von Hans Freiherr von Jüptner (dem Iron and Steel Institute vorgelegt bei dessen Frühjahrsmeeting am 8. Mai 1896).

Es werden die Gründe diskutiert, welche die Verschiedenheit der analytischen Resultate bei Stahlanalysen seitens verschiedener Analytiker bedingen. Interesse verdient insbesondere die Zusammenstellung mehrfacher Beobachtungen, wonach benachbarte Teile des gleichen Stahlgegenstandes oft eine merkliche Differenz in der Zusammensetzung zeigen.

7. und 8. Heft: **Die Abwässer der Fabriken**, von Dr. Hans Benedikt.

Der Verf. giebt eine Übersicht über die Zusammensetzung der Abwässer verschiedenartiger Fabrikbetriebe, über die Gesichtspunkte, nach welchen der sachverständige Chemiker in diesen oft schwierigen Fragen verfährt, und über die Methoden, welche man zur Verminderung der durch die Abwässer verursachten Unannehmlichkeiten benutzt. Die recht brauchbare Schrift kann jedem empfohlen werden, welcher sich auf diesem Gebiete orientieren will; als ein besonderer Vorzug verdient die Besprechung einer Reihe von konkreten Fällen erwähnt zu werden, in welchen z. B. durch Verunreinigung von Flufsläufen etc. besondere Übelstände hervorgerufen wurden. *Fr. Heusler.*

Repetitorium der Chemie, von Carl Arnold. (Hamburg und Leipzig, Verlag von Leopold Voss, 1896.)

Das besonders für die Studierenden der Medizin bestimmte und sehr verbreitete Buch ist in siebenter Auflage erschienen. *Fr. Heusler.*

Sachregister.

R=Referat.

B.

C.

D.

M.

N.

O.

P.

T.

U.

Autorenregister.

R=Referat, B=Bücherbesprechung.

C.

D.

H.

J.

K.

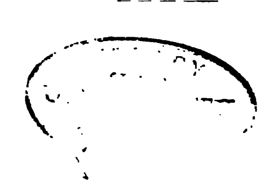
L.

M.

R.

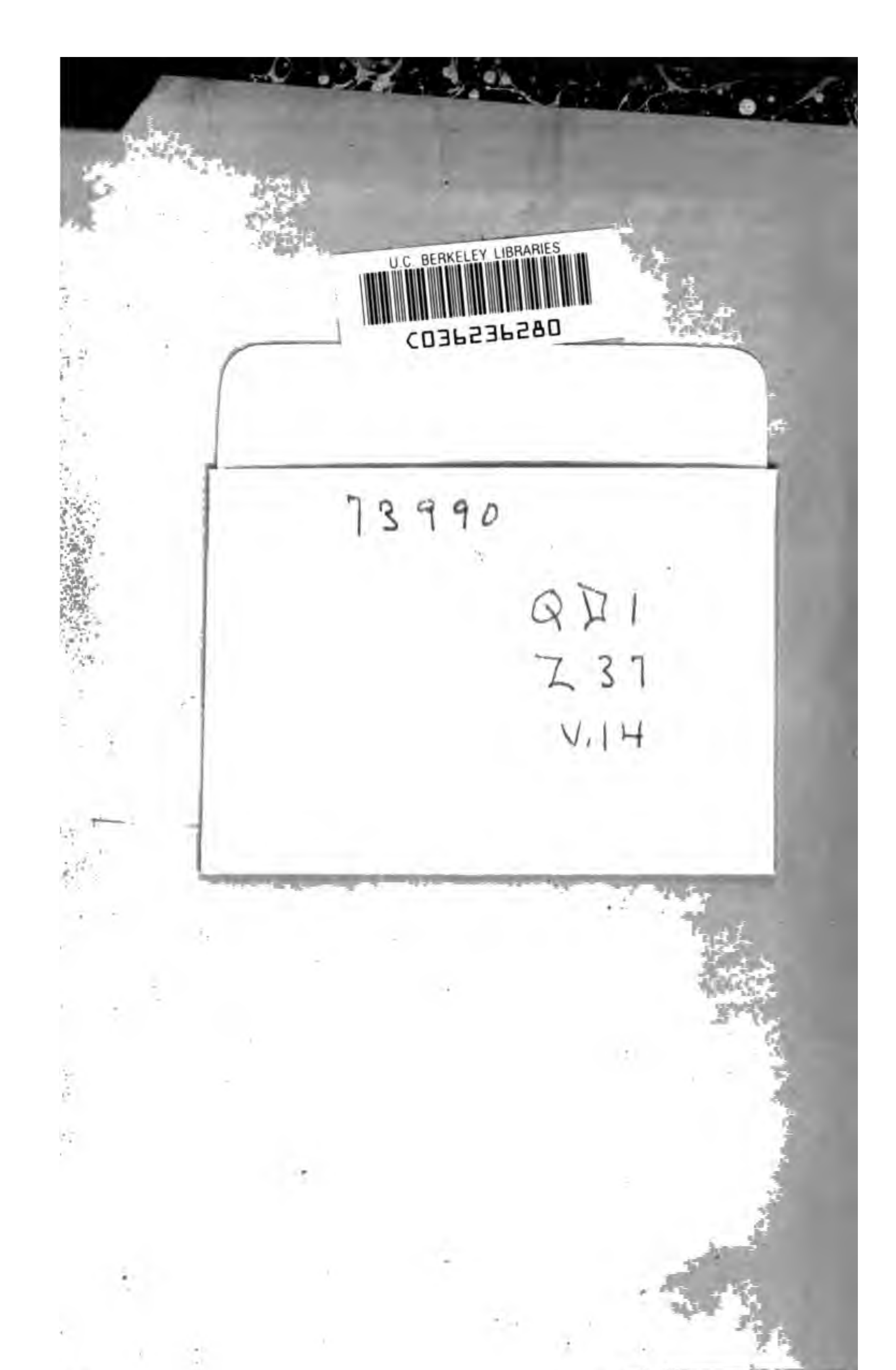
T.

Z.








U.C. BERKELEY LIBRARIES
C036236280
73990
QD1
Z37
V.14